UNTERSUCHUNGEN ZUR UMLAGERUNG VON HEXADIENINYLSYSTEMEN ZU PHENYLKATIONEN

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
WOLFGANG HÜMMER
aus Stuttgart

1985

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546523_0010

UNTERSUCHUNGEN ZUR UMLAGERUNG VON HEXADIENINYLSYSTEMEN ZU PHENYLKATIONEN

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
WOLFGANG HÜMMER
aus Stuttgart

1985

Tag der mündlichen Prüfung:		13. Dezember 1985
Dekan	:	Prof. Dr. K.-A. Kovar
1. Berichterstatter	:	Prof. Dr. M. Hanack
2. Berichterstatter	:	Prof. Dr. E. Bayer

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Organische Chemie der Eberhard-Karls-Universität Tübingen unter der Anleitung von Prof. Dr. M. Hanack angefertigt, dem ich für seine Unterstützung danke.

Inhaltsverzeichnis Seite

1.	Theoretischer Teil	1
1.1.	Einleitung	1
1.2.	Struktur und Stabilität von Phenylkationen	2
1.3.	Strukturisomere des Phenylkations	6
1.4.	Erzeugung und Nachweis von Phenylkationen	7
1.4.1.	Dediazonierungsreaktionen	7
1.4.2.	Solvolyse von Arylperfluoralkylsulfonaten	11
1.4.3.	Umlagerungsreaktionen zu Phenylkationen	16
1.4.3.1.	Versuche zur Umlagerung von Fulvenen	16
1.4.3.2.	Phenylkationen durch Cyclisierung von Dieninylkationen	17
1.4.3.3.	Naphthylkationen	21
1.4.3.4.	Cyclisch substituierte Phenylkationen	22
1.4.4.	Phenylkationen in der Gasphase	23
2.	Aufgabenstellung	27
3.	Synthesen	29
3.1.	Vorbemerkungen	29
3.2.	Synthesen der Ausgangsverbindungen	31
3.2.1.	Z-Enin-Synthesen durch partielle Diin-Hydrierung	31
3.2.1.1.	Synthese der Diinole 71 und 75	32
3.2.1.2.	Hydrierung der Diinole 71 und 75	33
3.2.2.	Z-Enin-Synthesen durch Z-Vinyliodid-Acetylen-Koppelung	35
3.2.2.1.	Synthese und Eigenschaften der Iodalkinole 77	36
3.2.2.2.	Synthese der Z-Iodalkenole 76	36
3.2.2.3.	Physikalische und spektroskopische Eigenschaften der	

	Iodalkenole 76	38
3.2.2.4.	Synthese der Alkeninole 61, 65 und 70	39
3.2.2.5.	Synthesen mit THP-geschützter Hydroxyl-Funktion	41
3.2.2.6.	Physikalische und spektroskopische Eigenschaften der Alkeninole 61, 65 und 70	42
3.2.3.	Synthese der Alkeninone 65	44
3.2.3.1.	Pysikalische und spektroskopische Eigenschaften der Alkeninone 62	45
3.2.4.	Synthese der Alkeninale 68	46
3.2.4.1.	Pysikalische und spektroskopische Eigenschaften der Alkeninale 68	46
3.2.5.	Synthese der Dibromalkeninole 69	47
3.3.	Synthese der Dieninylbromide 64	49
3.3.1.	Spektroskopische Untersuchung der Dieninylbromide 64	50
3.4.	Synthese der Triflate 63	52
3.4.1.	Synthese der 1-Methylhepta-1,3-dien-5-in-yltriflate Z-/E-63b	53
3.4.2.	Synthese der 1-Methyl-6-trimethylsilylhexa-1,3-dien--5-in-yltriflate Z-/E-63a	53
3.4.3.	Physikalische und spektroskopische Eigenschaften der Triflate 63	54
4.	Solvolysen	60
4.1.	Solvolyse der 6-methylsubstituierten Triflate 63b	60
4.2.	Solvolyse der 6-trimethylsilylsubstituierten Triflate 63a	64
5.	Umsetzung der Dieninylbromide 64b mit Lewis-Säuren	66
5.1.	Ergebnisse und Diskussion	67

6.	Massenspektrometrische Untersuchungen der Dieninyl-bromide 64	70
6.1.	Meßmethoden	70
6.1.1.	Untersuchung metastabiler Ionen	70
6.1.2.	Kollisionsaktivierte Massenspektrometrie	71
6.2.	Ergebnisse und Diskussion	72
6.2.1.	Untersuchung der Bromhexadienine 64d	72
6.2.2.	Untersuchung der trimethylsilyl- und tert.-butyl-substituierten Bromhexadienine 64a und 64c	74
6.2.3.	Untersuchung der Bromheptadienine 64b	75
7.	Zusammenfassung	77
8.	Experimenteller Teil	80
8.1.	Vorbemerkungen	80
8.2.	Synthesen der Ausgangsverbindungen	83
8.2.1.	Synthese der Diinole	83
8.2.1.1.	5-Trimethylsilylpenta-2,4-diin-1-ol (71)	84
8.2.1.2.	7-Trimethylsilylhepta-4,6-diin-2-ol (75)	84
8.2.2.	Hydrierung der Diinole	85
8.2.3.	Synthese der Iodalkinole 77	86
8.2.3.1.	Iodpropinol (77a)	87
8.2.3.2.	5-Iodpent-4-in-2-ol (77b)	88
8.2.3.3.	4-Iodbut-3-in-1-ol (77c)	89
8.2.4.	Synthese der Z-Iodalkenole	90
8.2.4.1.	Z-3-Iodpropenol (76a)	91

8.2.4.2. Z-5-Iodpent-4-en-2-ol (76b) 91
8.2.4.3. Z-4-Iodbut-3-en-1-ol (76c) 93
8.2.5. Synthese der Z-Alkeninole durch Z-Vinyliodid-Acetylen-Koppelung 94
8.2.5.1. Z-5-Trimethylsilylpent-2-en-4-in-1-ol (70a) 95
8.2.5.2. Z-Hex-2-en-4-in-1-ol (70b) 96
8.2.5.3. Z-5-tert.-Butylpent-2-en-4-in-1-ol (70c) 97
8.2.5.4. Z-7-Trimethylsilylhept-4-en-6-in-2-ol (61a) 98
8.2.5.5. Z-Oct-4-en-6-in-2-ol (61b) 99
8.2.5.6. Z-Hept-3-en-5-in-1-ol (65) 100
8.2.6. Synthese von 70b über THP-Ether 101
8.2.6.1. Z-1-Tetrahydropyranyloxy-5-trimethylsilylpent-2-en-4-in (81a) 101
8.2.6.2. Z-1-Tetrahydropyranyloxypent-2-en-4-in (81d) 102
8.2.6.3. Z-1-Tetrahydropyranyloxyhex-2-en-4-in (81b) 102
8.2.6.4. Z-Hex-2-en-4-in-1-ol (70b) 103
8.2.7. Synthese der Z-Alkeninale 104
8.2.7.1. Z-5-Trimethylsilylpent-2-en-4-in-1-al (68a) 104
8.2.7.2. Z-Hex-2-en-4-in-1-al (68b) 105
8.2.7.3. Z-5-tert.-Butylpent-2-en-4-in-1-al (68c) 106
8.2.8. Synthese der Dibromalkeninole 107
8.2.8.1. Z-1,1-Dibrom-6-trimethylsilylhex-3-en-5-in-2-ol (69a) 107
8.2.8.2. Z-1,1-Dibromhept-3-en-5-in-2-ol (69b) 108
8.2.8.3. Z-1,1-Dibrom-6-tert.-butylhex-3-en-5-in-2-ol (69c) 109
8.2.8.4. E-1,1-Dibrom-6-trimethylsilylhex-3-en-5-in-2-ol (E-69a) 110
8.2.9. Synthese der Alkeninone 111

8.2.9.1. Z-7-Trimethylsilylhept-4-en-6-in-2-on (62a) 111

8.2.9.2. Z-Oct-4-en-6-in-2-on (62b) 112

8.2.10. Synthese von Z-Hept-3-en-5-in-ylsäure (66) 113

8.3. Synthese der Dieninylbromide 114

8.3.1. 1-Brom-6-trimethylsilylhexa-1,3-dien-5-in (64a) 115

8.3.1.1. Z-64a 115

8.3.1.2. E-64a 116

8.3.2. 1-Bromhepta-1,3-dien-5-in (64b) 116

8.3.2.1. Z-64b 117

8.3.2.2. E-64b 117

8.3.3. 1-Brom-6-tert.-butylhexa-1,3-dien (64c) 118

8.3.3.1. Z-64c 118

8.3.3.2. E-64c 119

8.3.4. 1-Bromhexa-1,3-dien-5-in (64d) 119

8.3.4.1. Z-64d 120

8.3.4.2. E-64d 120

8.4. Synthese der Triflate 120

8.4.1. 1-Methyl-6-trimethylsilylhexa-1,3-dien-5-in-yltriflate (63a) 121

8.4.1.1. Z-63a 121

8.4.1.2. E-63a 122

8.4.2. 1-Methylhepta-1,3-dien-5-in-yltriflate (63b) 122

8.4.2.1. Z-63b 123

8.4.2.2. E-63b 123

8.5. Synthese der Vergleichssubstanzen 124

8.5.1. Synthese der Phenyltrifluorethylether 124

8.5.1.1. 3-Methylphenyl-2,2,2-trifluorethylether (87a) 125

8.5.1.2. 2,3-Dimethylphenyl-2,2,2-trifluorethylether (87b) 126

8.5.2. Synthese der Benzyltrifluorethylether 127

8.5.2.1. Benzyl-2,2,2-trifluorethyl (89a) 127

8.5.2.2. 2-Methylbenzyl-2,2,2-trifluorethylether (89b) 128

8.5.3. Synthese der Phenyltriflate 129

8.5.3.1. 3-Methylphenyltriflat (88a) 130

8.5.3.2. 2,3-Dimethylphenyltriflat (88b) 130

9. Literatur 132

Abkürzungen:

abs.	absolut	Kp	Siedepunkt
Ar	Aryl-	Me	Methyl
BPCC	2,2'-Bipyridinium-chlorochromat	MS	Massenspektroskopie
		NMR	Kernresonanzspektroskopie
BuLi	n-Butyllithium	Nu	Nucleophil
CAMS	Stoßinduzierte Massenspektrometrie	OTs	p-Toluolsulfonat
		OTf	Trifluormethansulfonat (Triflat)
CI	Chemische Ionisation		
CTMS	Chlortrimethylsilan	ONf	Nonafluorbutansulfonat (Nonaflat)
DC	Dünnschichtchromatographie		
DCHA	Dicyclohexylamin	PCC	Pyridiniumchlorochromat
DEA	Diethylamin	PDC	Pyridiniumdichromat
DHP	2,3-Dihydropyran	Ph, Φ	Phenyl
DRK	Dreihalsrundkolben	SC	Säulenchromatographie
EI	Elektronenstoß-Ionisation	sia	iso-Amyl, 1,2-Dimethylpropyl
Et	Ethyl	TEA	Triethylamin
FID	Flammenionisationsdetektor	TFA	Trifluoressigsäure
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor	TFE	Trifluorethanol
Fp	Schmelzpunkt	TF_2O	Trifluormethansulfonsäure-anhydrid
GC	Gaschromatographie		
HFIP	Hexafluorisopropanol	TfOH	Trifluormethansulfonsäure
HPLC	Hochleistungsflüssig-chromatographie	THF	Tetrahydrofuran
		THP	Tetrahydropyryl
ICR	Ion-Cyclotron-Resonanz	TMEDA	Tetramethylethylendiamin
IR	Infrarotspektroskopie		

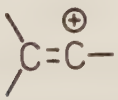
1. Theoretischer Teil

1.1. Einleitung

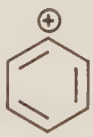
Die Untersuchung chemischer Reaktionen auf gemeinsame mechanistische Prinzipien und das Auftreten jeweils analoger Reaktionszwischenstufen ermöglicht eine Gliederung der anders wohl nicht mehr überschaubaren Fülle beschriebener Reaktionen und, bei bekanntem Mechanismus, eine gezielte Optimierung von Reaktionen.

Vinylkationen 1 sind, obwohl erst seit relativ kurzer Zeit intensiver untersucht, heute als meist kurzlebige Zwischenstufen bei elektrophilen Additionen an Alkine und Allene und bei monomolekularen nucleophilen Substitutionen an Alkenyl-Derivaten gut charakterisiert[1,2].

Das Auftreten von den Vinylkationen formal analogen Phenylkationen 2 in kondensierter Phase war noch lange, nachdem es erstmals postuliert worden war, nicht gesichert und wurde bis vor kurzem für nur eine Reaktion, die Dediazonierung von Phenyldiazoniumionen, diskutiert.



1



2

Seither ist die Erzeugung und Charakterisierung von Phenylkationen als reaktive Zwischenstufen in Lösung auch im Verlauf anderer Reaktionen gelungen.

1.2. Struktur und Stabilität von Phenylkationen

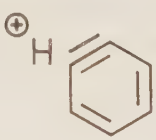
Seit der ersten, auf der Interpretation kinetischer Substituenteneffekte basierenden Annahme eines Triplett-Grundzustands für Phenylkationen (TAFT[3]) wurden in einer Reihe theoretischer und experimenteller Arbeiten verschiedene geometrische und elektronische Strukturen berechnet und diskutiert.

Für den elektronischen Grundzustand sind dabei zwei prinzipiell mögliche Zustände zu unterscheiden:

- Singulett-Phenylkation

Im hypothetischen, formal durch Hydridabspaltung aus Benzol ohne weitere Reorganisation erhaltenen symmetrischen Singulett-($^1A_1$) Phenylkation 3 ist die gesamte positive Ladung in einem zum π-System orthogonalen, mit diesem nicht konjugationsfähigen sp^2-σ-Orbital lokalisiert.

3



4

5

6

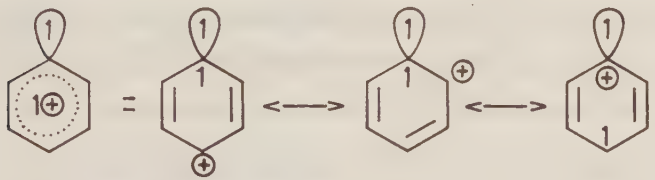
7

Die einzige Stabilisierungsmöglichkeit besteht daher in einer Hyperkonjugation des leeren Orbitals mit den o- und, in geringerem Ausmaß, m- und p-H-Atomen (z.B 4) [4].

Da, wie auch die Beispiele trivalenter, planarer und divalenter, linearer Carbokationen (5, 6) zeigen, es außerdem generell günstiger ist, wenn das leere Orbital maximalen p-Charakter aufweist, ist eine starke Verzerrung des Singulett-Phenylkations bis hin zur Linearität der Bindungen an C-1 (Struktur 7) zu erwarten.

- Triplett-Phenylkation

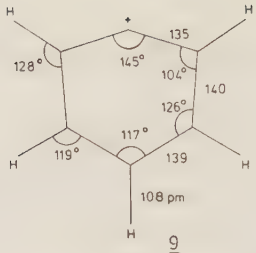
Eine alternative Möglichkeit, die positive Ladung im elektronischen Grundzustand zu delokalisieren, besteht im Übergang eines Elektrons aus einem der beiden höchsten besetzten π-Molekülorbitale in das leere σ-Orbital unter Spininversion und Bildung eines σ,π-Tripletts 8 ($^3A_2$ oder $^3B_1$, je nach Ursprungs-MO des Elektrons[5]), wobei allerdings ein Teil der aromatischen Stabilisierungsenergie geopfert wird.



8 8a 8b 8c

Berechnungen von Struktur und Energie nach verschiedenen Näherungsmethoden (INDO[6,4], CNDO[5]) und ab-initio-Berechnungen (STO-3G[7,8,], 6-31G[9]) ergeben übereinstimmend für den Grundzustand des unsubstituierten wie der meisten substituierten Phenylkationen ein Singulett $^1A_1$.

Nach den älteren semiempirischen Rechnungen kommt diesem Singulett-Phenylkation Struktur 7 zu mit am C-1-Atom - analog zum Vinylkation 6 - linearen, deutlich verkürzten Bindungen, starker Delokalisierung der positiven Ladung über das ganze Molekül und speziell die o-H-Atome (Hyperkonjugation). Nach (exakteren) MINDO/3[9] und ab-initio-Rechnungen[7,9] resultiert Struktur 9 mit einem C-C^+-C-Winkel von 145°, also immer noch einer deutlichen Aufweitung, und verkürzten C-C^+-Bindungen, bedingt durch Hyperkonjugation und Hybridisierungsänderung.



9

Die positive Ladung ist dabei trotz fehlender π-Konjugation durch induktive Polarisierung des π-Systems und Hyperkonjugation mit dem σ-Bindungsgerüst zu 70% delokalisiert[7b].

Der nach STO-3G berechnete Energiegewinn beim Übergang von der hypothetischen, von der idealen D_{6h} Symmetrie abgeleiteten Struktur 3 zur verzerrten Struktur 9 beträgt ca. 105 kJ/mol[7b] (nach INDO: ca. 400 kJ/mol[4]).

Eine weitere Stabilisierung sollte nach verschiedenen Berechnungen durch geeignete Substituenten möglich sein.

Substituenten mit freien Elektronenpaaren in Orbitalen parallel zur Ringebene, wie Alkoxy-Gruppen oder Cyclopropyl-Gruppen mit ihren Walsh-Orbitalen in geeigneten Konformationen können nach EHT-Berechnungen vor allem in m-Position das freie σ-Orbital auch ohne direkte Überlappung durch Vermittlung der dazwischen liegenden σ-Bindungen stabilisieren ("through-bond"-Stabilisierung)[10].

Eine noch stärkere energetische Absenkung ist nach ab-initio-Berechnungen durch Substituenten möglich, die aufgrund von σ- und π-Donoreigenschaften die Polarisierung der π-Elektronen und die Hyperkonjugation im σ-Bindungsgerüst unterstützen. Maximale Stabilisierung, um ca. 240 kJ/mol, wurde für o-ständiges Lithium errechnet; der Einfluß eines o-Methyl-Substituent wurde mit ca. 15 kJ/mol dagegen als vergleichsweise gering eingestuft[7c].

Ein experimenteller Beweis für die starke Beteiligung der Hyperkonjugation an der Stabilisierung des Singulett-Grundzustands wurde durch die Bestimmung eines ungewöhnlich großen kinetischen Isotopeneffekts für die o-Wasserstoff-Atome bei Dediazonierungen geliefert[4].

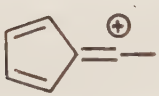
Der energieärmste Triplettzustand $^3B_1$ des unsubstituierten Phenylkations 8 wurde nach den verschiedenen Methoden als um 84 (STO-3G) bis über 600 kJ/mol (INDO) über dem Singulett-Grundzustand liegend berechnet. Seine Geometrie ist ähnlich der des Benzols mit nur leichter Verzerrung in Richtung Singulett-Struktur, da die Notwendigkeit zur Stabilisierung eines leeren σ-Orbitals durch Hyperkonjugation und Umhybridisierung entfällt. Wie die mesomeren Grenzstrukturen 8ac erkennen lassen, sind vor allem Substituenten mit π-Donor-Eigenschaften in o- und p-Stellung in der Lage, die Triplett-Form durch Ergänzen des aromatischen π-Sextetts zu stabilisieren; der Effekt von σ-Donatoren ist dagegen geringer[7c].

Da Singulett- und Triplett-Form durch denselben Substituenten unterschiedlich stark beeinflußt werden, ist bei geeignet substituierten Systemen ein Absenken des Tripletts auf ein unter dem Singulett liegendes Energieniveau zu erwarten. Nach Modellrechnungen mit acht verschiedenen Substituenten ist die Existenz eines Triplett-Grundzustands jedoch nur für Amino- und, weniger deutlich, Hydroxy- und Fluorphenylkationen wahrscheinlich[7c].

In Übereinstimmung mit diesen theoretischen Voraussagen wurden bei ESR-Untersuchungen der Photolyse von Diazoniumsalzen in verschiedenen Glasmatrizes bei 77 K zunächst nur bei einigen p-dialkylamino-substituierten Ausgangsverbindungen[11a], später auch beim Trimethoxyphenyl-System[11b] Resonanzen gefunden, die im Falle der Amino-Verbindungen einem Triplett-Grundzustand der resultierenden Phenylkationen zugeordnet wurden.

1.3. Strukturisomere des Phenylkations

Der größte Teil der theoretischen Arbeiten über Phenylkationen setzt eine planare, vom Benzol abgeleitete sechsgliedrige Ringstruktur voraus. Während die Produktverteilung von beispielsweise Dediazonierungsreaktionen Umlagerungen des Kohlenstoff-Gerüsts weitgehend ausschließt, können solche Umlagerungen in Gasphasenexperimenten (Massenspektrometrie) nicht ausgeschlossen werden. Auch sind theoretisch zahlreiche valenzisomere $C_6H_5^+$-Strukturen denkbar, darunter Fulvenyl- 10 und acyclische Dieninyl-Kationen 11, aber auch überbrückte, polycyclische oder pyramidale Strukturen.



10

11

Nach MO-Berechnungen an bis zu 40[12)] verschiedenen Modellen liegen zwar viele dieser Strukturen energetisch nahe beim Phenylkation 9, jedoch in keinem Falle darunter.

So wurde die Fulvenyl-Struktur 10 in ab-initio-Rechnungen[8)] um 130 bis 136.5 kJ/mol, nach MINDO/3[9)] um 167.5 kJ/mol über 9 liegend berechnet, die acyclische Dieninylstruktur 11 dagegen nur um 71 (ab-initio, 4-31G[7b)]) bzw. 63 kJ/mol (MINDO/3[9)]).

Für alle nach MINDO/3 berechneten Strukturen liegt die Aktivierungsenergie der wechselseitigen Umlagerungen in der Gasphase deutlich unter der für Fragmentierungen, womit eine leichte Isomerisierung vor dem Zerfall im Massenspektrometer, gegebenenfalls mit totalem Isotopenscrambling zu erwarten ist[9)].

1.4. Erzeugung und Nachweis von Phenylkationen

1.4.1. Dediazonierungsreaktionen

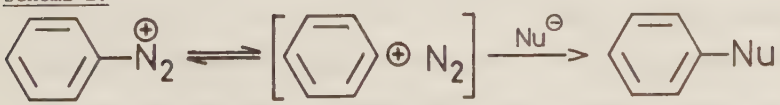
Die am besten untersuchte, weil lange Zeit einzige bekannte Reaktion, die über Phenylkationen als Reaktionszwischenstufen abläuft, ist die Dediazonierung von Aryldiazoniumionen 12 in saurer Lösung. Lange Zeit, nachdem WATERS 1942 aufgrund kinetischer Untersuchungen[13] für diese Reaktion erstmals einen, wie man heute weiß, zu einfachen, über ein Phenylkation ablaufenden zweistufigen Mechanismus (Schema 1) vorschlug[14], blieb die Frage nach der Existenz von Phenylkationen und damit nach dem Mechanismus der Stickstoffabspaltung Gegenstand kontroverser Diskussion.

Schema 1:

12 2

So postulierte LEWIS zunächst, ebenfalls vor allem aufgrund kinetischer Daten, im ersten, geschwindigkeitsbestimmenden Schritt einen unimolekularen, aber reversiblen Zerfall zu einem käfigartig solvatisierten, engen Ion-Molekülpaar 13 aus Phenylkation und Stickstoff (Schema 2)[15a,b].

Schema 2:

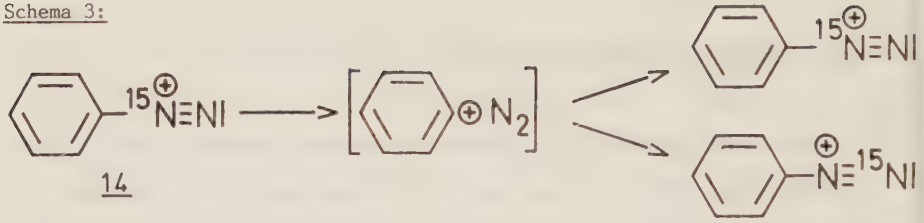


12 13

Die Reversibilität der Stickstoffabspaltung konnte durch Solvolyse von α-^{15}N-markierten Diazoniumsalzen 14 wahrscheinlich gemacht werden: nach vorzeitigem Abbruch der Reaktion nach 70% Umsatz wurde bei 1 - 2% der nicht umgesetzten Diazoniumionen ein Austausch von α- und β-Stickstoffatomen

nachgewiesen[15c,d].

Schema 3:



14

Dieses wurde jedoch später zusammen mit neuen kinetischen Daten ebenfalls von LEWIS und Mitarbeitern reinterpretiert auf der Grundlage eines bimolekularen Ablaufs der Reaktion unter Beteiligung der Nukleophile am geschwindigkeits- und (mit diesem identischen) produktbestimmenden Schritt und damit ohne das Auftreten von Phenylkationen[15e].

Erst 1974 konnten SWAIN und Mitarbeiter eindeutig den ursprünglich angenommenen zweistufigen Ablauf der Dediazonierung in Abwesenheit von starken Basen, Reduktionsmitteln und Licht und damit die Existenz von Phenylkationen in Lösung beweisen[16].

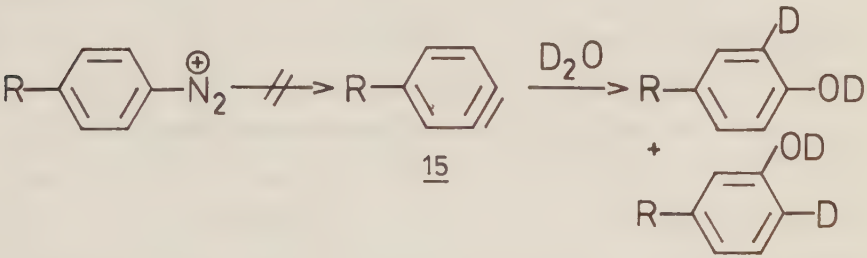
Die Beteiligung eines Nucleophils wie z.B. Wasser am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wurde ausgeschlossen durch folgende Beobachtungen[16a,b]:

- die Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung ist weitgehend unabhängig von der Solvenspolarität und
- von der Konzentration des Nucleophils (ändert sich z.B. beim Übergang von 80% zu 105% Schwefelsäure nur um 2%, obwohl sich die Aktivität von Wasser schon von 80% zu 98% Schwefelsäure um den Faktor 10^3 verringert);
- die Geschwindigkeitskonstante ist in leichtem und schwerem Wasser gleich groß.

Für eine weitgehende Trennung der C-N-Bindung im Übergangszustand der Stickstoffabspaltung spricht ein sehr starker primärer kinetischer Isotopeneffekt für α-^{15}N-markierte Diazoniumsalze 14 und ein ebenfalls starker sekundärer kinetischer Isotopeneffekt für die o-Wasserstoffatome (vgl. Kap. 1.2.)[4,16].

Radikalische und über Arine 15 verlaufende Reaktionen konnten ausgeschlossen werden, da entsprechende radikalische Zwischenstufen mit Wasserstoffdonatoren oder Brom nicht abgefangen werden konnten und keine bei Arinmechanismen (vgl. Schema 4) üblicherweise gefundene Isomerisierung und keine nennenswerte Ringdeuterierung in schwerem Wasser auftrat[16a,b].

Schema 4:



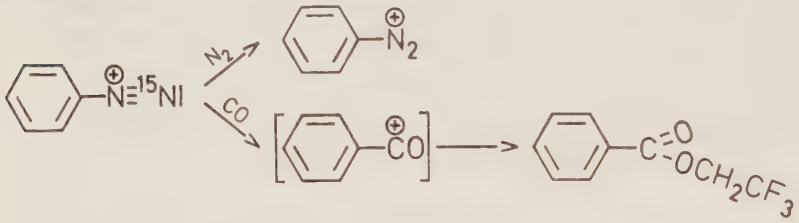
Weitere Indizien für das Auftreten von Phenylkationen in kondensierter Phase fanden ZOLLINGER und Mitarbeiter bei der Solvolyse von Diazoniumsalzen in TFE und HFIP[17]. In diesen nur schwach nucleophilen, aber stark ionisierenden Lösungsmitteln wurde nach 70% Umsatz bei bis zu 37% der nicht umgesetzten Diazoniumionen die bereits von LEWIS in wässriger Lösung in geringem Maße beobachtete Umlagerung von α- und β-Stickstoff (Schema 3) nachgewiesen.

Die bereits von LEWIS ursprünglich angenommene Reversibilität der Stickstoffabspaltung konnte außerdem bestätigt werden durch den Einbau von nicht markiertem Stickstoff während der Solvolyse isotopenmarkierter Diazonium-

salze in Gegenwart von nicht markiertem Stickstoff bei 300 bar (Schema 5) und durch eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit bei steigendem Stickstoff-Partialdruck[17b,d].

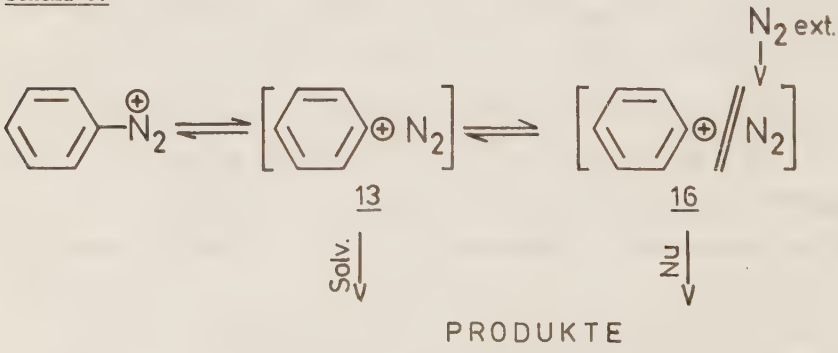
In TFE ließ sich außerdem das Arylkation durch das mit molekularem Stickstoff isoelektronische Kohlenmonoxid abfangen[17a], was LEWIS in Wasser vergeblich versucht hatte[15c].

Schema 5:



Aus kinetischen Messungen bei unterschiedlichen Stickstoff-Partialdrucken[17d] und der Tatsache, daß die beobachtete N_α-N_β-Umlagerung wesentlich schneller verläuft als der Austausch mit externem Stickstoff[15b, 17], leitete ZOLLINGER einen neuen, mehrstufigen Mechanismus der Dediazonierung ab[17b-e].

Schema 6:



In Anlehnung an die von WINSTEIN formulierte Bildung von Carbeniumionen aus Molekülen[18] entsteht demnach als erstes Zwischenprodukt das dem "inneren"

oder Kontakt-Ionenpaar entsprechende, bereits von LEWIS (Schema 2) angenommene Kontakt-Ion-Molekül-Paar 13. Auf dieser Stufe ist die Stickstoffumlagerung bei der Rückreaktion zum Edukt oder eine Reaktion mit einem Solvensmolekül möglich. Die Reaktion mit externem Stickstoff oder anderen Nucleophilen kann jedoch erst auf der dem solvensgetrennten "äußeren" Ionenpaar entsprechenden zweiten Zwischenstufe 16 mit dem dort vorliegenden relativ "freien" Arylkation in Konkurrenz mit Solvensmolekülen stattfinden.

Dediazonierungen von Aryldiazoniumionen können je nach Reaktionsbedingungen und Lösungsmittel auch über verschiedenen andere, nicht-ionische Zwischenstufen oder einstufig verlaufen[17b)]. Das Auftreten von Phenylkationen unter bestimmten Bedingungen scheint aber nach den zitierten Ergebnissen gesichert.

1.4.2. Solvolyse von Aryl-perfluoralkylsulfonaten

Das Beispiel der Dediazonierung zeigt die prinzipielle Möglichkeit, Phenylkationen auch in Lösung, ausgehend von Arylverbindungen zu erzeugen. Zwei sich ergänzende Konzepte können dabei angewandt werden:

- Verwendung guter nucleofuger Abgangsgruppen
- Stabilisierung der Phenylkation-Zwischenstufe und damit auch des entsprechenden Übergangszustands.

Zur Erzeugung von Vinylkationen aus Alkenylderivaten unter S_N1-Bedingungen haben sich als "Superabgangsgruppen" Trifluormethansulfonsäure- (Triflat-) und Nonafluorbutansulfonsäure- (Nonaflat-)reste mit gegenüber anderen Sulfonaten um bis zu mehr als fünf Größenordnungen höherer Reaktivität bewährt[1,2,19)]. Es lag daher nahe, auch die Erzeugung von Arylkationen

durch Solvolyse von Aryltriflaten 17a und -nonaflaten 17b zu versuchen.

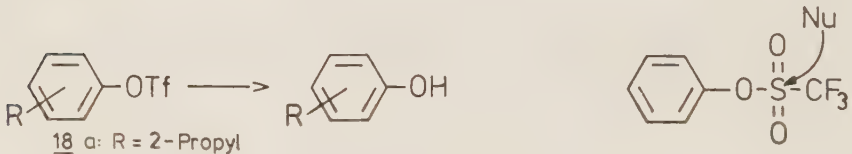
Schema 7:

17 a: $R_F = CF_3$
b: $R_F = C_4F_9$

Verglichen mit Alkyl- und Alkenyltriflaten und -nonaflaten zeichnen sich Aryl-perfluoralkylsulfonate durch bemerkenswerte Stabilität auch unter extremen Solvolysebedingungen aus.

So wurden in den ersten Arbeiten[19,20] für Phenyltriflat 17a, 2-n-Propylphenyltriflat 18a und 4-Methoxyphenyltriflat 18b in Lösungsmitteln wie wässriger TFA, Methanol, Essigsäure, TFE u.a. bei Temperaturen zwischen 100 und 280°C entweder keine Reaktionen oder als einzige identifizierbare Reaktionsprodukte die entsprechenden Phenole gefunden, deren Entstehung aber durch nucleophilen Angriff am Schwefel statt am Aryl-Kohlenstoff und O-S-Bindungsspaltung erklärt wurde (Schema 8); von Phenylkationen abgeleitete Produkte wurden in keinem Fall gefunden.

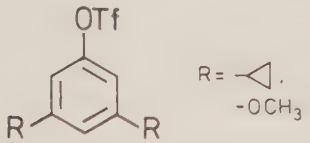
Schema 8:



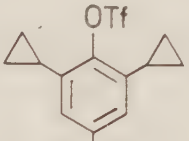
18 a: R = 2-Propyl
b: R = 4-Methoxy

Ebenso scheiterten zunächst Versuche[21], den zum Phenylkation führenden Übergangszustand beispielsweise durch "through-bond"-Stabilisierung (vgl. Kap. 1.2.) durch m-ständige σ-Donorsubstituenten in den Verbindungen 19

oder "through-space"-Stabilisierung durch Cyclopropyl-Reste, wie sie analog für Vinylkationen nachgewiesen werden konnte[22], in 20 so weit energetisch abzusenken, daß die Reaktion über intermediare Phenylkationen möglich würde.



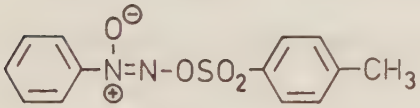
19



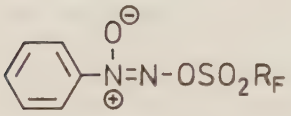
20

Durch Isotopenmarkierung (Verwendung von $H_2{}^{18}O$ als Co-Solvens) konnte nachgewiesen werden, daß auch hier die Produkte ausschließlich unter O - S - Bindungsspaltung gebildet wurden[21].

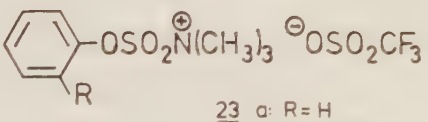
Unter dem Aspekt verbesserter nucleofuger Eigenschaften der Abgangsgruppe wurde das Solvolyseverhalten der Verbindungen 21 - 23a untersucht[23].



21



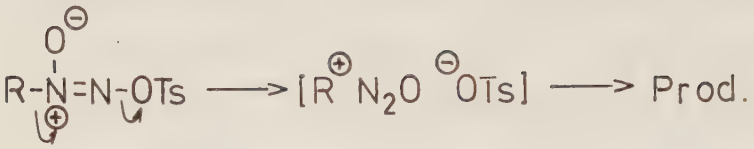
22 a: $R_F = CF_3$
b: $R_F = C_4F_9$



23 a: R = H
b: R = $Si(CH_3)_3$

Bei der Solvolyse von Phenylazoxytosylat 21 wurden aber statt des erwarteten, in Schema 9 skizzierten Zerfallsmechanismus unter Bildung eines neutralen N_2O-Moleküls zwischen Phenylkation und Sulfonatanion in TFE und HFIP nur auf radikalischem Wege gebildete polymere Produkte gefunden.

Schema 9:



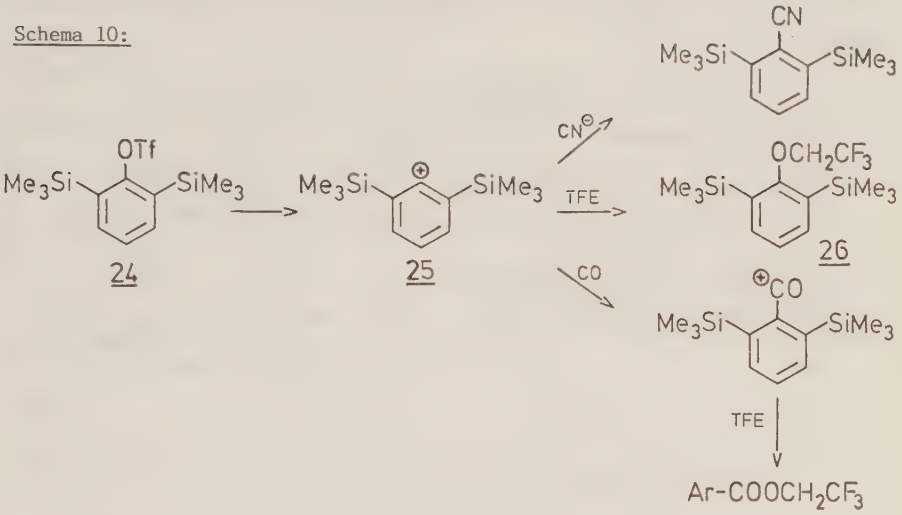
Phenylazoxytriflat und -nonaflat 22a,b (R_F = CF_3 bzw. C_4F_9) konnte nicht mehr isoliert werden; die Zersetzungsprodukte des in Lösung intermediär gebildeten 22a ergaben jedoch ebenfalls keine Hinweise auf einen Zerfall über ein Phenylkation analog Schema 9.
Auch bei einer Steigerung der nucleofugen Eigenschaft um den Faktor 10^5 gegenüber der Triflatgruppe, wie sie für das 'Betylat'-triflat 23a abgeschätzt wurde, konnten keine vom Phenylkation abgeleiteten Produkte nachgewiesen werden[23].

Trimethylsilyl-Gruppen sind in der Lage, ß-ständige positive Ladungen durch Hyperkonjugation zu stabilisieren[24]. Der Einfluß einer ortho-ständigen $Si(CH_3)_3$-Gruppe reicht allerdings selbst in Verbindung mit der Bethylat-triflat-Abgangsgruppe nicht aus, den Solvolyseverlauf bei 2-Trimethylsilylphenylbetylat-Triflat 23b (R = $Si(CH_3)_3$) über das 2-Trimethylsilylphenylkation zu steuern[25].

Erst die Stabilisierung durch zwei ortho-ständige $Si(CH_3)_3$-Gruppen in Kombination mit der Super-Abgangsgruppe Triflat führte zum Erfolg:
die Solvolyse von 2,6-Bis(trimethylsilyl)phenyltriflat 24 erfolgte in TFE bei 120°C innerhalb von 24 Stunden über Phenylkationen 25 als Zwischenstufe unter quantitativer Bildung des Phenylethers 26[25].
Das Vorliegen eines S_N1-Mechanismus konnte durch kinetische Daten und Abfangen des Phenylkations 25 mit externen Nucleophilen bewiesen werden

(Schema 10)[25].

Schema 10:



1.4.3. Umlagerungsreaktionen zu Phenylkationen

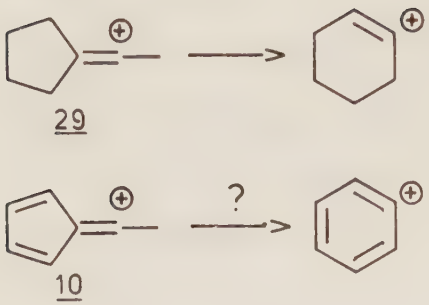
1.4.3.1. Versuche zur Umlagerung von Fulvenen

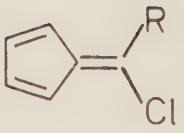
Für das unsubstituierte $C_6H_5^+$-System in der Gasphase ist nach MINDO/3-Berechnungen die Phenylkation-Struktur 2 gegenüber dem Fulvenylkation 10 bevorzugt und die Aktivierungsenergie der Umlagerung gering (vgl. Kap. 1.3.). Analog zur bekannten Umlagerung von Cyclopentylidenmethylkationen 29 (Schema 11) sollte es daher prinzipiell möglich sein, Phenylkationen auch in Lösung durch Umlagerung von Fulvenylkationen zu erzeugen.

Die Solvolyse der Chlorfulvene 30a,b ergab jedoch keine Hinweise auf die erwartete Umlagerung; stattdessen erfolgte Addition an die exocyclische Doppelbindung oder, bei Silbersalz-Katalyse, Bildung eines unreaktiven

Silber-Komplexes[26].

Schema 11:



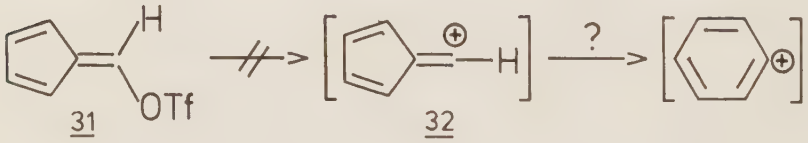


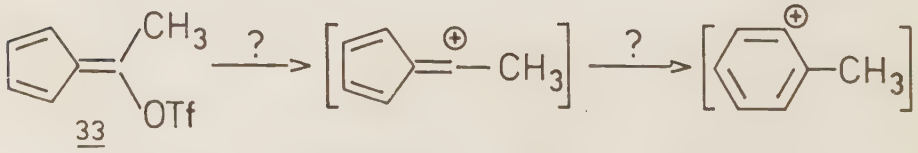
30 a: R = Phenyl
b: R = Anisyl

Ebenso erfolglos blieb die Solvolyse des Fulvenyltriflats 31: gaschromatographisch konnten keine flüchtigen Produkte nachgewiesen werden[27a].

Die Reaktion, ausgehend von 31, müßte über das primäre Kation 32 (oder konzertiert) ablaufen und ist damit unwahrscheinlich; die Synthese des zum sekundären Kation führenden Triflats 33 gelang jedoch nicht[27a].

Schema 12:

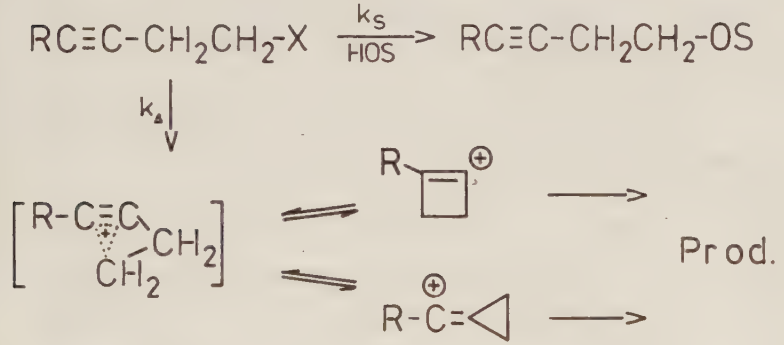




1.4.3.2. Phenylkationen durch Cyclisierung von Dieninyl-Kationen

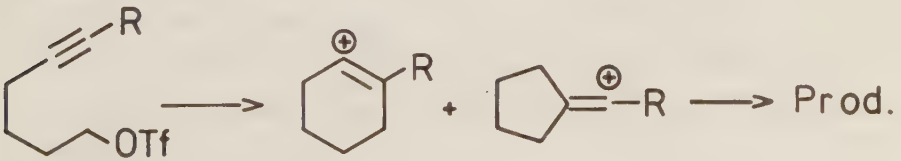
Offenkettige Carbokationen können unter Beteiligung benachbarter C-C-Mehrfachbindungen cyclisieren. Wie am Beispiel der Homopropargylumlagerung (Schema 13) erstmals gezeigt wurde[28], können so bei der Solvolyse geeigneter Ausgangsverbindungen neben direkten Substitutionsprodukten (k_s-Prozeß) durch intramolekulare Beteiligung (k_Δ-Prozeß) von Dreifachbindungen an trivalenten kationischen Zentren cyclische Vinylkationen und deren Folgeprodukte gebildet werden.

Schema 13:



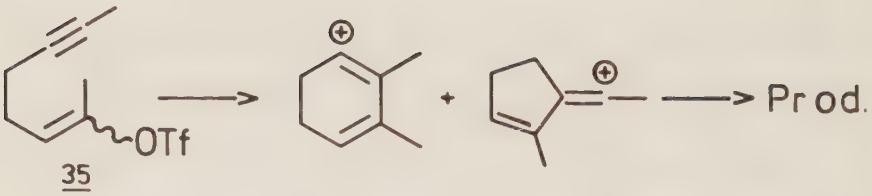
Die mögliche Beteiligung vom kationischen Zentrum weiter entfernter Dreifachbindungen und die Dreifachbindungsbeteiligung bei Vinylkationen unter Bildung cyclischer Diene konnte u.a. durch Solvolyse der Triflate 34[29] (Schema 14) und 35[30] (Schema 15) bewiesen werden.

Schema 14:



34

Schema 15:

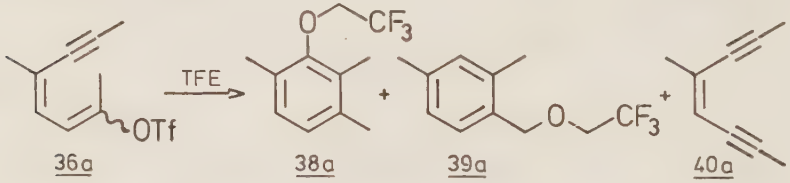


35

Basierend auf diesen Ergebnissen und auf der Überlegung, daß der Gewinn an Aromatisierungsenergie die Cyclisierung zum Sechsringsystem begünstigen sollte, wurde mit der Solvolyse des Dieninyltriflats 36a (Schema 16) erstmals eine Alternative zu Dediazonierungsreaktionen (Kap. 1.4.1.) zur Erzeugung von Phenylkationen in Lösung gefunden[31].

Dabei war, bedingt durch den eingeschlagenen Syntheseweg, das Triflat 36a an C-1 und C-4 noch methylsubstituiert.

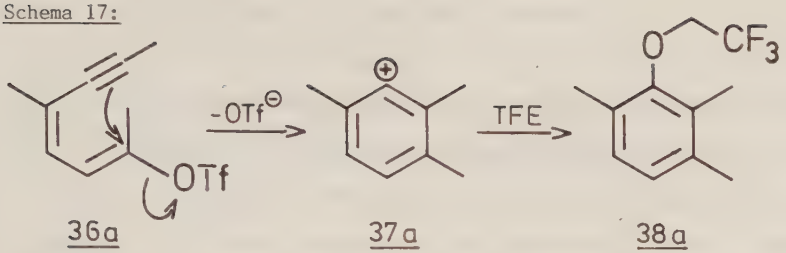
Schema 16:



36a 38a 39a 40a

Abhängig vom Solvens, wurden bei der Solvolyse von 36a in wechselndem Verhältnis acyclische Substitutions- und Eliminierungsprodukte und cyclische Produkte gefunden (Schema 16). Solvensabhängigkeit und Produktverteilung machten für die Bildung des Phenylethers 38a eine Reaktion über das Phenylkation 37a wahrscheinlich. Der höchste Anteil an dem nach einem Phenylkationenmechanismus nach Schema 17 zu erwartenden Phenylether 38a wurde in absolutem TFE gebildet.

Schema 17:

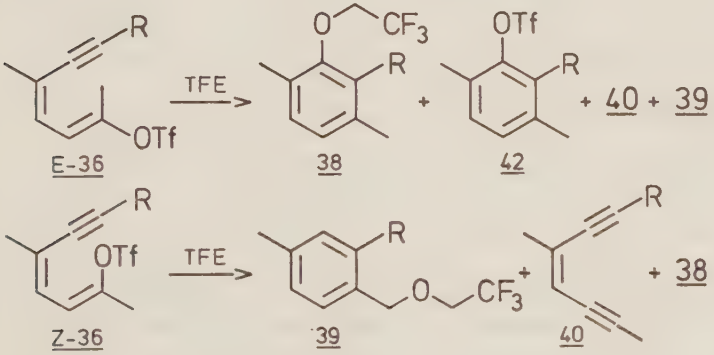


36a 37a 38a

Vollkommen unerwartet allerdings war die Bildung des Benzylethers 39a, die über einen nicht über Phenylkationen verlaufenden Mechanismus erklärt wurde[31].

Während zunächst über die Konfiguration an der die Abgangsgruppe tragenden Doppelbindung des Triflats 36a keine Aussage gemacht wurde, wurde in einer weiterführenden Arbeit gezeigt, daß die Stereochemie der Triflate auf die Umlagerung zum Phenylkation entscheidenden Einfluß hat[32].
Bevorzugt über Phenylkationen als Zwischenstufen zu den entsprechenden Phenylethern reagierten die E-isomeren Triflate E-36a,b, die Z-Isomeren ergaben hauptsächlich die Eliminierungsprodukte 40 und Benzylether 39[32].

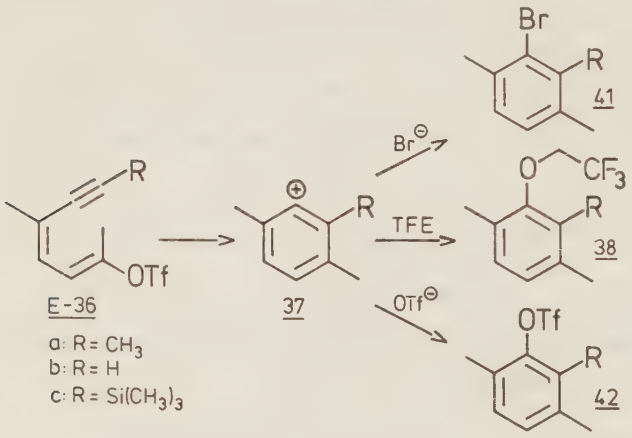
Schema 18:



Ein Vergleich der Solvolyseprodukte von 36a (R = CH_3) und 36b (R = H) ergab keine signifikanten Unterschiede und damit nur einen geringen Einfluß der Methylgruppe an der Dreifachbindung. Eine Aussage über eine stabilisierende Wirkung einer Trimethylsilylgruppe auf das intermediär gebildete Phenylkation war nicht möglich, da die Triflate 36c offensichtlich noch vor der Umlagerung desilyliert und somit nur siliciumfreie Produkte im gleichen Verhältnis wie bei der Solvolyse von 36b erhalten wurden. Z- und E-36d ergaben bei der Solvolyse keine Cyclisierungsprodukte.

Das Auftreten von Phenylkationen 37 bei der Solvolyse der E-Isomeren E-36a-c wurde bewiesen durch deren Reaktion mit extern zugegebenen Bromidionen unter Bildung von Arylbromiden 41 und das Auftreten von Aryltriflaten 42a-c als Produkte eines internal bzw. external return-Prozesses.

Schema 19:

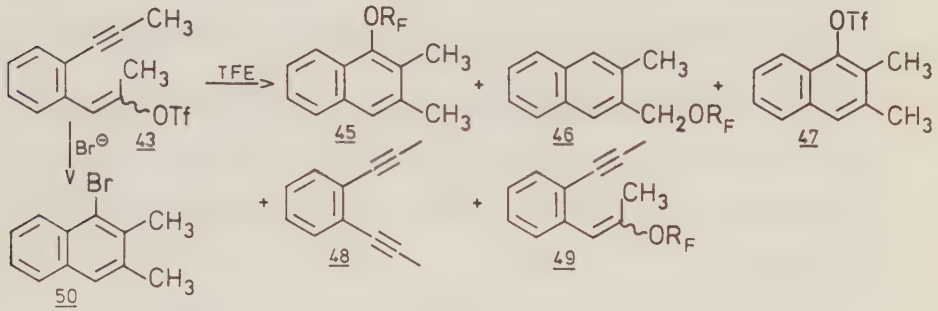


Durch Solvolyse von Z-36a,b in deuteriertem TFE ließ sich zeigen, daß die Bildung der Benzylether 39 unter Deuteriuminkorporation und damit über einen Additions-Eliminierungs-Mechanismus und nicht über Phenylkationen verläuft (vgl. Kap. 4.1.).

1.4.3.3. Naphthylkationen

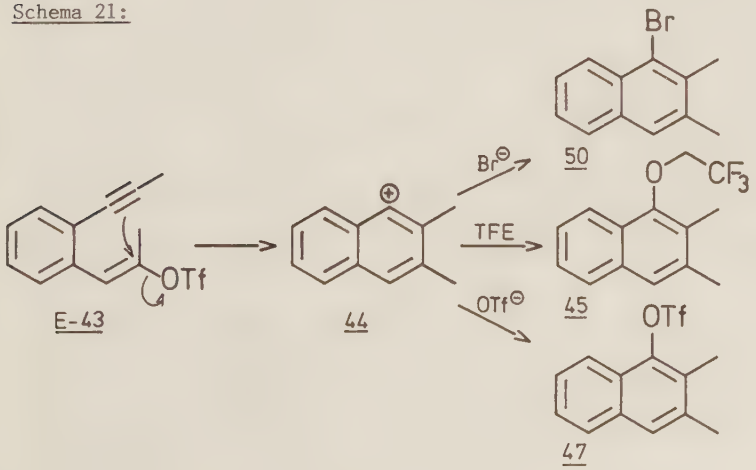
Die Solvolyse des zu den acyclischen Triflaten 36 benzologen Systems 43 in absolutem TFE verlief analog zu diesen und in gleicher Weise abhängig von der Stereochemie am die Abgangsgruppe tragenden Kohlenstoffatom[27].

Schema 20:



E-43 cyclisierte unter Bildung von Naphthylkationen 44 und Folgeprodukten 45 und 47; das Auftreten von Naphtylkationen konnten auch hier durch den Nachweis von Naphthylbromid 50 bei externem Zusatz von Bromidionen (LiBr) bewiesen werden.

Schema 21:



Ebenso wurde bei der Solvolyse von Z-43 neben viel Eliminierungs- und direktem Substitutionsprodukt 48 und 49 das dem Benzylether 39 analoge 46 gefunden.

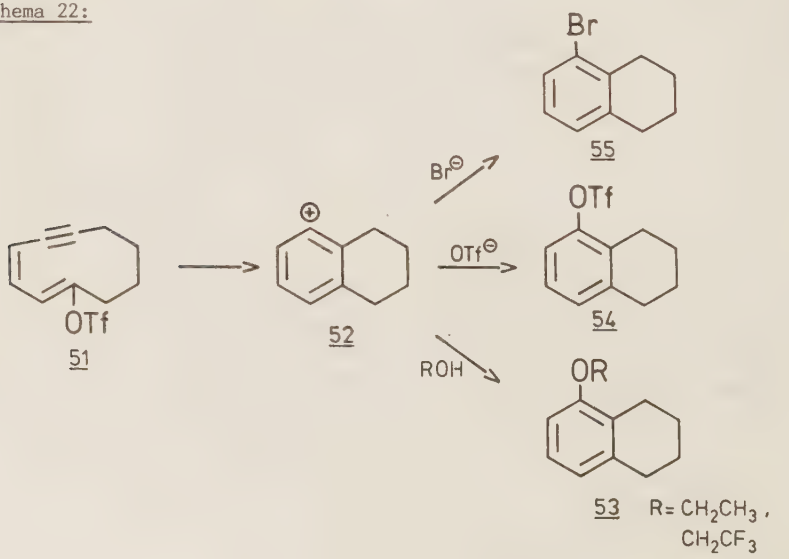
1.4.3.4. Cyclisch substituierte Phenylkationen

Cyclische Dieninyltriflate 51, die in der für die Beteiligungsreaktion optimalen Konformation fixiert sind, sollten bevorzugt zu cyclisch substituierten Phenylderivaten solvolysieren.

Die Solvolyse von 51 in TFE und Ethanol ergab entsprechend bis zu 80% der vom Tetrahydronaphthyl-Kation 52 abgeleiteten Tetrahydronaphthylether 53a (in EtOH, R = CH_2CH_3) bzw. 73% des Ethers 53b neben 14% des umgelagerten Triflats 54 (in TFE, R = CH_2CF_3)[33].

Neben dem internal return-Produkt 54 war wiederum das bei Zugabe von Lithiumbromid gefundene Tetrahydronaphthylbromid 55 Beweis für die unter Beteiligung der Dreifachbindung erfolgende Bildung von Tetrahydronaphthylkationen 52 als reaktive Zwischenstufen[33].

Schema 22:



1.4.4. Phenylkationen in der Gasphase

Die Massenspektren vieler aromatischer, aber auch mancher aliphatischer Moleküle enthalten oft starke Signale für $C_6H_5^+$-Ionen. Eine Aussage über die Struktur massenspektroskopisch beobachteter Ionen ist aber prinzipiell schwierig und mit größeren Unsicherheiten verbunden, da die üblichen, direkten Methoden zur Strukturaufklärung (Spektren, Aufklärung der Produkte von Folgereaktionen etc.) naturgemäß nur sehr beschränkt anwendbar sind.

Die starke Ähnlichkeit der Massenspektren von Benzol 56 und Hexa-1,3-dien--5-in 57 führte zunächst zu der Annahme, daß deren Molekül- wie auch die $C_6H_5^+$-Fragment-Ionen acyclische Strukturen besitzen[34].

Schema 23:

56 57

Aus der Fragmentierung anderer, isotopenmarkierter Verbindungen wurde für deren $C_6H_5^+$-Fragmente, je nach Ausgangs-Verbindung, die cyclische Phenylkation-Struktur sowie acyclische, z.B. Dieninyl-Strukturen, abgeleitet[35].

Stoßinduzierte Massenspektren (CAMS) der $C_6H_5^+$-Fragment-Ionen von Benzol und 1,5- und 2,4-Hexadiin einerseits und Brombenzol andererseits ergaben für erstere eine gemeinsame Struktur, die als acyclisch angenommen wurde, während den aus Brombenzol entstandenen Phenylkation-Struktur zugeordnet wurde[36].

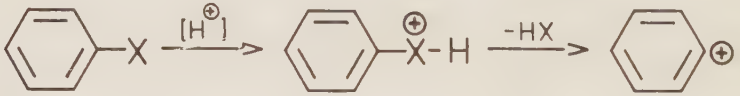
In einer breiter angelegten Studie wurde die Identität der CA-Spektren der $C_6H_5^+$-Fragment-Ionen von 16 verschiedenen, aromatischen und aliphatischen Vorläufer-Molekülen gezeigt, darunter auch Benzol und die oben erwähnten

Hexadiine, und damit die Isomerisierung zu einer gemeinsamen, allerdings nicht ohne weiteres zuordenbaren $C_6H_5^+$-Struktur vor dem weiteren Zerfall[37].

Die Richtigkeit der zunächst unbewiesen Zuordnung[36] einer Phenylkation-Struktur für das aus Brombenzol erzeugte Fragment-Ion (s.o.) vorausgesetzt, wäre damit für alle anderen untersuchten Systeme[36,37] das Vorliegen einer nicht-cyclischen Struktur erwiesen.

Für die in Ion-Cyclotron-Resonanz-(ICR)-Zellen durch chemische Ionisation (CI, hier: Protonen-unterstützte Dehalogenierung von Halogenbenzolen, Schema 24) erzeugten $C_6H_5^+$-Ionen wurde aufgrund ihrer mittels ICR-Spektroskopie verfolgten Entstehungs- und Folgereaktionen Phenylkation-Struktur angenommen[38].

Schema 24:



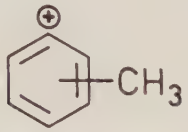
2

Unter anderem aus dem Fehlen ringdeuterierter Ionen bei Verwendung der relativ milden Protonierungs-(Deuterierungs-) Agentien CD_n^+ (n=3-5) schlossen die Autoren auf einen zweistufigen Ionisierungsmechanismus, eingeleitet duch Protonierung des Halogenatoms, nicht des Rings.

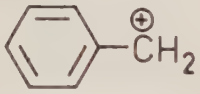
In Massenspektrometern wurde dagegen unter H_2 CI-Bedingungen mit H_3^+ als Protonen-Überträger eine höhere Ausbeute an Phenylkationen nach Schema 24 erhalten[39].

Sehr viel mehr Interesse noch als die Struktur von $C_6H_5^+$-Ionen fand die Frage nach der Struktur von in Massenspektrometern erzeugten $C_7H_7^+$-Ionen,

die cyclisch, u.a. als Phenyl-(Tolyl)- 58, Benzyl- 59, oder Tropylium-Kationen 60, oder acyclisch vorliegen können[40].



58



59

60

Nachdem in einer frühen Arbeit aufgrund totalen ^{13}C- und ^{2}D-Isotopenscramblings in aus markierten Toluolmolekülen erzeugten $C_7H_7^+$-Ionen zunächst die symmetrische Tropylium-Struktur 60 postuliert wurde, konzentrierten sich jedoch die meisten Untersuchungen in der Folgezeit auf die Alternative Benzyl- / Tropylium-Struktur bzw. das Gleichgewicht zwischen beiden[40]. Während die meisten Arbeiten die Tropylium-Struktur 60 favorisierten, wurden Tolyl-Kationen 58 i.a. als zu instabil betrachtet, um als mögliche Alternative überhaupt in Frage zu kommen.

MINDO/3-Berechnungen[41] am $C_7H_7^+$-System ergaben erwartungsgemäß als stabilste Struktur das Tropylium-Kation 60 (ΔH_f = 819 kJ/mol). Für die Isomerisierung des um als ca. 100 kJ/mol instabiler berechneten Benzyl-Kations 59 zu 60 wurde eine Aktivierungsenergie von 137 kJ/mol erhalten. (Die experimentellen ΔH_f-Werte für 59 und 60 unterscheiden sich weniger stark, vgl. dazu Lit.[41]).

Aber auch die mögliche Existenz von Tolyl-Kationen als Zwischenstufen konnte gezeigt werden (ΔH_f= 970.5, 988.5 und 990.6 kJ/mol für o-, m- und p-58, resp.; nach ab-initio-Verfahren wurden um 85-100 kJ/mol höhere Werte errechnet[7c]).

Die (nach MINDO/3) errechnete Aktivierungsenergie der Isomerisierung von o-58 zu 59 von nur 105 kJ/mol macht jedoch eine schnelle Umlagerung zu 59

oder 60 im normalen Massenspektrometer mit Elektronenstoß- (EI-) Ionisation wahrscheinlich[41].

In einer umfangreichen Studie der stoßinduzierten Massenspektren der unter EI-Bedingungen entstandenen $C_7H_7^+$-Fragmente von 60 verschiedenen Vorläufer-Molekülen wurde gezeigt, daß diese als Mischungen verschiedener Strukturen vorliegen, wobei zwar die Tropylium-Struktur oft bevorzugt ist, aber auch bis zu 90% der Ionen Benzylkation-Struktur besitzen können[42].
Darüber hinaus wurde aber auch die Bildung von Tolylkationen aus geeigneten Vorläufern nachgewiesen und deren Stabilität innerhalb der Zeitskala der CAMS-Experimente, also für mindestens 10^{-5} s.

ICR-Untersuchungen der Reaktivitäten von aus Toluol und Halogentoluolen erhaltenen $C_7H_7^+$-Fragmenten gegenüber Neutralmolekülen wurden dagegen dahingehend interpretiert, daß innerhalb der Zeitskala dieser Experimente (nach ca. 10^{-3} s) keine Tolylkationen mehr existieren[43].

Tolyl-Kationen werden aber beobachtet bei der chemischen Ionisierung (analog Schema 24) von Halogentoluolen unter H_2 oder CH_4 CI-Bedingungen in der Ionisierungskammer eines Massenspektrometers (innerhalb ca. 10^{-5} s). Die hohe Reaktivität dieser Fragmentionen gegen Neutralmoleküle (H_2 bzw. CH_4) bietet ein Hilfsmittel zu deren Unterscheidung von den unreaktiveren Benzyl- und Tropylium-Ionen[39].

Stoßinduzierte Massenspektren der auf diese Weise aus Halogentoluolen erzeugten $C_7H_7^+$-Ionen ergaben, wie schon in früheren Arbeiten[42], über weite Bereiche identische CAMS-Spektren[44]. Als charakteristisch und für die Unterscheidung von Benzyl-, Tolyl- und Tropylium-Struktur am besten geeignet erwies sich der Bereich von m/e = 74 - 77 und speziell das Verhältnis

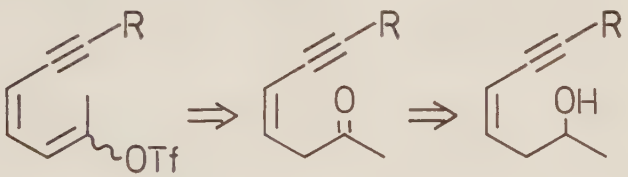
der Intensitäten der Signale für m/e = 77 und m/e = 74.

So konnte die Bildung von Tolylkationen in z.T. hohen Reinheiten unter CI- wie auch teilweise unter EI-Bedingungen bewiesen werden[44].

2. Aufgabenstellung

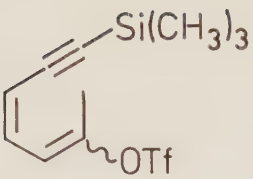
In der vorliegenden Arbeit sollten erstmals Synthesewege für in 4-Stellung unsubstituierte 3Z-Dieninyltriflate 63 ausgearbeitet werden.
Dazu sollten über stereospezifische Synthesen die Alkohole 61 hergestellt und charakterisiert werden.
Nach Oxidation zu den Ketonen 62 waren daraus über konventionelle Methoden die 1Z-/1E-isomeren Triflate darzustellen und die Isomere zu trennen.

Schema 25:

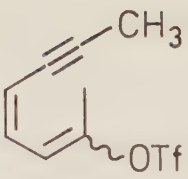


63 a: R = $Si(CH_3)_3$ 62 61
b: R = CH_3

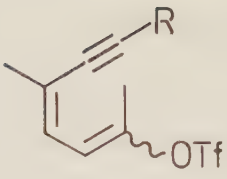
Durch Solvolyse der Triflate 63a (R = Trimethylsilyl) und 63b (R = Methyl) in Trifluorethanol, Aufklärung der Reaktionsprodukte und Vergleich mit den Ergebnissen der Solvolysen der 4-methylsubstituierten Triflate 36 (s.Kap. 1.4.3.2.) sollte die Frage geklärt werden, ob sich die fehlende Methylgruppe in 4-Stellung auf die Umlagerungen auswirkt.



63a

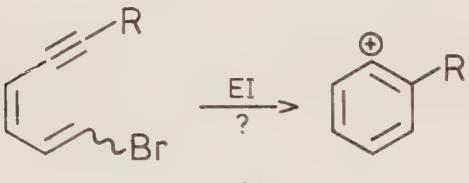


63b



36

Außerdem sollten die Dieninylbromide 64a-d dargestellt und charakterisiert werden. Mittels kollisionsaktivierter Massenspektrometrie sollte untersucht werden, ob die daraus durch Ionisierung und Bromabspaltung entstehenden Kationen zu den entsprechenden Phenylkationen umlagern können.



64

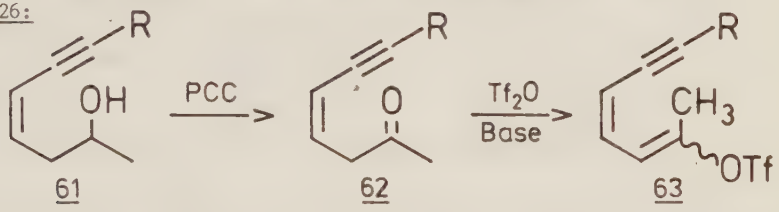
a: R = $Si(CH_3)_3$
b: R = CH_3
c: R = $C(CH_3)_3$
d: R = H

3. Synthesen

3.1. Vorbemerkungen

Voraussetzung für eine Cyclisierung von Dieninylkationen zu Phenylkationen ist eine geeignete Orientierung von Abgangsgruppe und sich beteiligender Dreifachbindung und damit eine Z-Konfiguration der zentralen Doppelbindung. Für die Synthese der Dieninyltriflate 63 bietet sich als bereits an analogen Systemen bewährte Methode[31,32] die Umsetzung der Z-Enin-Ketone 62 mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid in Gegenwart einer Base an. Die dazu benötigten Ketone sind ihrerseits durch Oxidation der entsprechenden sekundären Homoallylalkohole 61 mit Pyridiniumchlorochromat zugänglich[31,32].

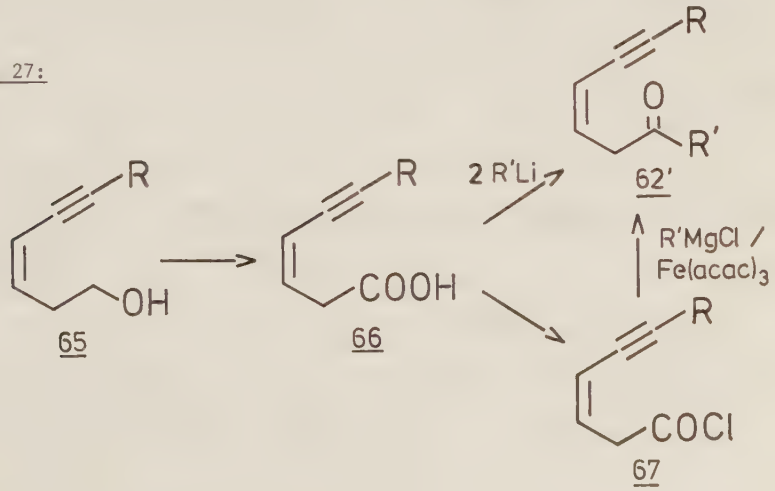
Schema 26:



61 62 63

Ein alternativer Syntheseweg für die Alkeninone 62 ist in Schema 27 skizziert.

Schema 27:

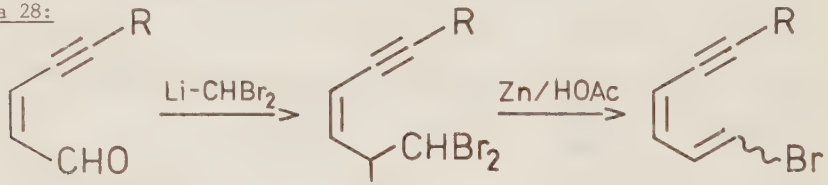


65 66 62' 67

Damit könnten, aufbauend auf jeweils die gleichen Vorstufen Alkeninol 65 und Säure[45] 66 bzw. Säurechlorid[46] 67, verschiedene Reste R' eingeführt werden.

Die Dieninylbromide 64 sollten nach eigenen orientierenden Versuchen mit E-Trimethylsilylpenteninal E-68a, das vergleichsweise einfach über eine WITTIG-Reaktion erhältlich ist[47], aus den Z-Enin-Aldehyden 68 darstellbar sein. Nach einer von WILLIAMS et al.[48] beschriebenen allgemeinen Methode (Schema 28) entstehen dabei die beiden bezüglich der Stellung des Broms isomeren Bromide im Verhältnis 1:1.

Schema 28:



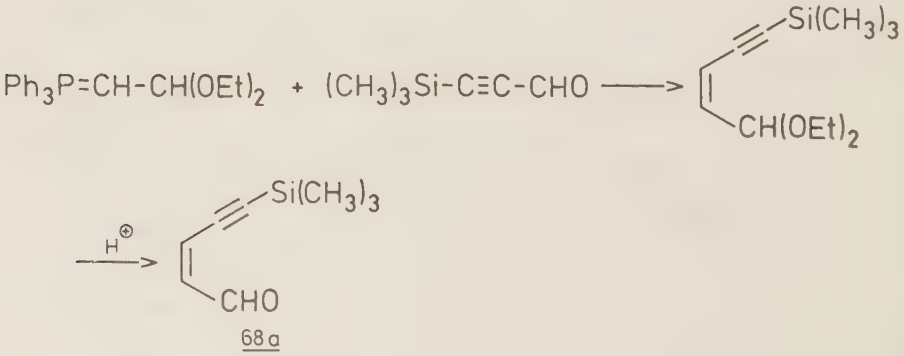
68 a: R = $Si(CH_3)_3$
b: R = CH_3
c: R = $C(CH_3)_3$
d: R = H

69

64

Wie früher[47] (für R = $Si(CH_3)_3$) gezeigt werden konnte, ist die Synthese der Aldehyde 68 prinzipiell über eine stereospezifisch verlaufende WITTIG-Reaktion nach Schema 29 möglich.

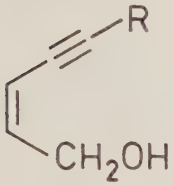
Schema 29:



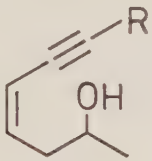
68a

Einfacher sollten die Aldehyde 68 aber, wie von KOBAYASHI und Mitarbeitern für R = $Si(CH_3)_3$ beschrieben[49], durch Oxidation der entsprechenden primären Eninole 70 zugänglich sein.

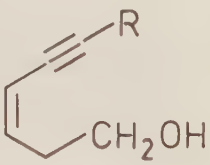
Das erste Syntheseziel für die beiden zu untersuchenden Systeme - Dieninyltriflate und -bromide - waren daher die homologen Z-Eninol-Strukturen 61, 65 und 70.



70



61



65

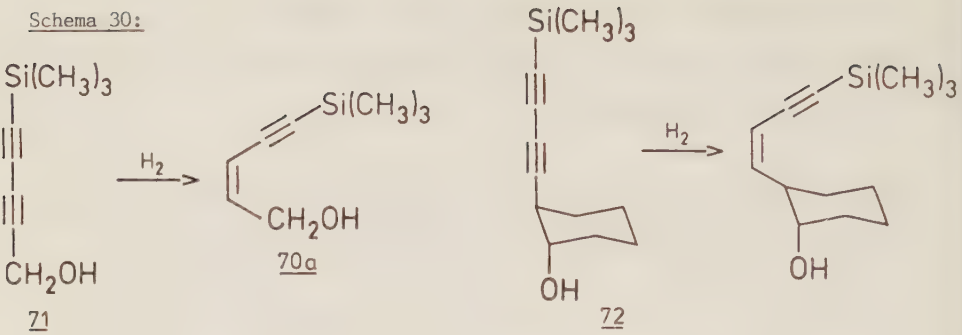
3.2. Synthesen der Ausgangsverbindungen

3.2.1. Z-Enin-Synthese durch partielle Hydrierung von Diinen

Cis-Doppelbindungen können durch partielle Hydrierung von Dreifachbindungen mit Lindlar-Katalysatoren eingeführt werden. Verwendet man dabei terminale konjugierte Diine, deren endständige Dreifachbindung durch eine Trimethylsilylgruppe "geschützt" ist, so wird entgegen dem üblichen Verhalten die zentrale vor der terminalen, silylierten Dreifachbindung bevorzugt hydriert unter Bildung einer geschützten terminalen Z-Enin-Struktur.

So wird über die selektive Hydrierung von 5-Trimethylsilylpentadiinol 71[49] wie von Trimethylsilylbutadiinylcyclohexanol 72[50] zu den jeweiligen Z-Eninolen berichtet, die die beiden Zielstrukturen Z-Penteninol (Allyl-) und Z-Hexeninol (Homoallylalkohol) enthalten.

Schema 30:



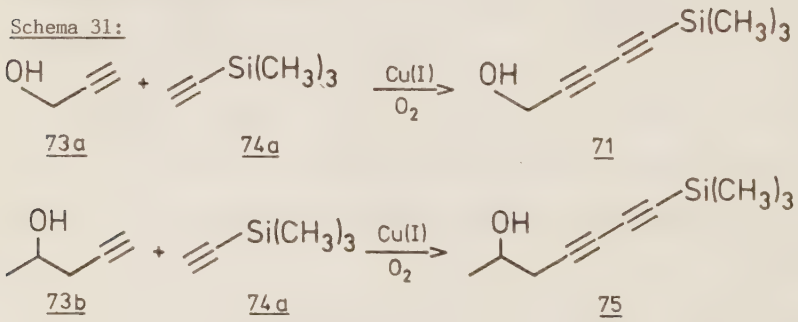
71 70a 72

Da die Desilylierung und elektrophile Einführung anderer Reste an Stelle des Acetylen-Protons prinzipiell möglich sein sollte, bietet sich damit ein allgemeiner Zugang zu den gewünschten Systemen an.

3.2.1.1. Synthese der Diinole 71 und 75

Die Synthese der Diinole 71 und 75 erfolgte nach der von HAY[52)] für symmetrische Diine beschriebenen Variante der Kupfer(I)-katalysierten oxidativen Kopplung des jeweiligen Alkinols (73a bzw. 73b) mit einem Überschuß an Trimethylsilylacetylen 74a[52)].

Schema 31:



73a 74a 71

73b 74a 75

Vorteile dieser Methode sind:

- Einsparung einer Stufe, der Halogenierung eines Acetylens, die für eine Cadiot-Chodkiewicz-Koppelung zu unsymmetrischen Diinen erforderlich wäre,

durch Einsatz eines Reaktanten im Überschuß;
- leichtes Abtrennen des Koppelungsprodukts Bis(trimethylsilyl)butadiin des im Überschuß eingesetzten Reaktanten;
- gemeinsames Syntheseprinzip für beide Diinole (die in Lit.[49] angewandte Darstellung für 71 ist auf 75 nicht übertragbar).

Alkin 74a und Alkinol 73 wurden in Aceton unter Cu(I)-TMEDA-Katalyse durch Einleiten von Luft zur Reaktion gebracht. Der Überschuß des Trimethylsilylacetylens 74a ist dabei nur für ein vollstandiges Abreagieren des Alkinols erforderlich, nicht aber, um eine Dimerisierung des Alkinols zu vermeiden. Das Dimerisierungsprodukt des Alkinols wurde auch bei einem Unterschuß an Trimethylsilylacetylen nicht beobachtet.
Die Abtrennung des Bis(trimethylsilyl)butadiins ist auch bei größeren Ansätzen chromatographisch an relativ kleinen (überladenen) Kieselgel-Säulen möglich, da mit Petrolether nur dieses eluiert wird; das Produkt kann anschließend mit Dichlormethan eluiert und zur weiteren Reinigung destilliert werden.

Die Identität der Produkte wurde durch spektroskopische Untersuchungen bestätigt (vgl. Experimenteller Teil).

3.2.1.2. Hydrierung der Diinole 71 und 75

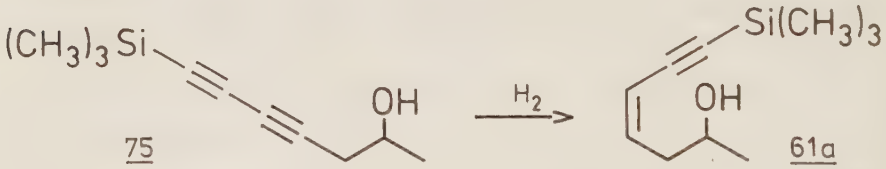
Die Hydrierung der Diinole erfolgte in n-Hexan über Lindlar-Katalysator mit Wasserstoff unter Normaldruck. Die Reaktion wurde gaschromatographisch und volumetrisch verfolgt.

Die Hydrierung des Pentadiinols 71 (vgl. Schema 30) in reinem n-Hexan (ohne Zusatz von Chinolin als zusätzlichen Moderator für den Katalysator) ergab

die besten Resultate. Unabhängig von Lösungsmittel, Chinolinzusatz, vorhydriertem oder nicht vorhydriertem Katalysator und Herkunft des Katalysators entstand dabei allerdings neben dem erwarteten Z-Alkeninol Z-70a in von Anfang an ungefähr konstantem Verhältnis von mindestens 10% das E-isomere Penteninol E-70a, das erst nach Oxidation, auf der Stufe des Aldehyds, säulenchromatographisch abgetrennt werden konnte.

Bei der Hydrierung des Heptadiinols 75 (Schema 32) entstand dagegen auch unter optimalen Bedingungen ein Substanzgemisch, das zwar bis zu 60% des gewünschten Z-Hepteninols 61a enthielt, daneben aber (nach GC/MS und IR) in wechselndem Verhältnis umgelagerte, unselektiv hydrierte und überhydrierte Beiprodukte (Molekülmassen wie 61a und um 2 bzw. 4 Einheiten zu groß; Allen-Bande bei ca. 1950 cm^{-1} im IR). Diese Beiprodukte waren durch Spaltrohrdestillation und Säulenchromatographie nur teilweise abzutrennen.

Schema 32:



75 61a

Die vergleichsweise besten Ergebnisse wurden in n-Hexan bei Zugabe von Chinolin erhalten. Variationen von Konzentrationen und Lösungsmitteln (Beimischung von Methanol und Isopropanol, reines Methanol, Ethanol und Essigester) ergaben durchweg die gleichen oder schlechtere Verhältnisse von Produkt zu Nebenprodukten bei z.T. deutlicher Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit (starke Zunahme bei Methanol-Beimischung, Abnahme in reinem Ethanol), ohne daß ein systematischer Zusammenhang zwischen geänderten Reaktionsbedingungen und Produktverhältnis erkennbar wurde.

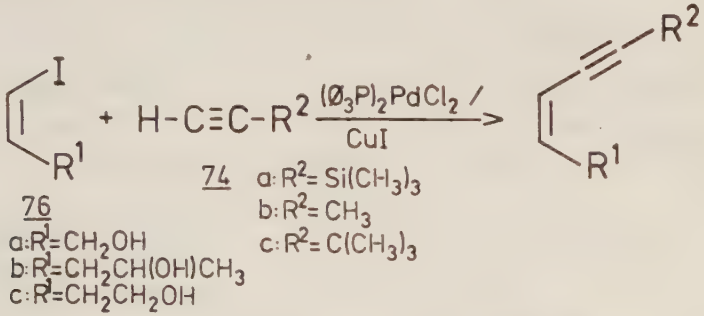
Obwohl auf diesem Wege der Diin-Hydrierung die Dieninylbromide 64a und 64d,

ausgehend von Z-Trimethylsilylpenteninol 70a erstmals hergestellt werden konnten, waren die Resultate nicht nur bezüglich des Homoallylsystems unbefriedigend und machten die Suche nach alternativen Synthesewegen erforderlich.

3.2.2. Z-Enin-Synthesen durch Z-Vinyliodid-Acetylen-Koppelung

Eine weitere bekannte Methode zum Aufbau konjugierter Enine ist die Pd(0)/Cu(I)-katalysiere Koppelung von Vinylhalogeniden 76 (speziell Iodiden) mit terminalen Acetylenen 74. So ist beispielsweise die Synthese von Z-Trimethylsilylpenteninol 70a aus Z-Iodpropenol 76a und Trimethylsilylacetylen 74a (Schema 33, R^1= $-CH_2OH$, R^2= $-Si(CH_3)_3$) auf diesem Wege bereits erwähnt, allerdings ohne experimentelle Details[53].

Schema 33:



76
a: R^1= CH_2OH
b: R^1= $CH_2CH(OH)CH_3$
c: R^1= CH_2CH_2OH

74 a: R^2= $Si(CH_3)_3$
b: R^2= CH_3
c: R^2= $C(CH_3)_3$

Die Z-Konfiguration des Enins wird hier schon vor dem Aufbau des Kohlenstoffgerüsts durch die Konfiguration des Vinylhalogenids festgelegt und macht eine stereospezifische Synthese für Z-Iodalkenole 76 erforderlich. Diese vorausgesetzt, könnten danach die Z-Eninole 61, 65 und 70 (S. 30) mit beliebigen Resten hergestellt werden, da die Kopplung weitgehend unabhängig sein sollte von der Natur der Reste R^1 und R^2 der Verbindungen 74 und 76 in Schema 33.

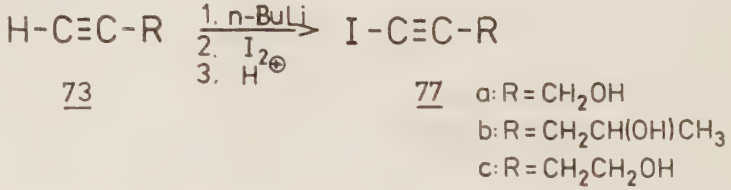
Für die vorliegende Arbeit wurde zur Darstellung der Z-Iodalkenole 76 die Hydroborierung/Protolyse der entsprechenden Iodalkinole 77 (Schema 34) gewählt, wie sie für Z-Iodpropinol 77a bereits beschrieben ist[54].

3.2.2.1. Synthese und Eigenschaften der Iodalkinole 77

Alle im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Iodalkinole sind in der Literatur bekannt[55], ihre Synthesen und spektroskopischen Eigenschaften aber z.T. nicht oder nur sehr unvollständig beschrieben; allgemeine Synthesevorschrift und spektroskopische Daten sind daher im experimentellen Teil aufgeführt.

Alle drei Iodalkinole 77a-c wurden nach gleichem Muster durch Deprotonierung des entsprechenden Alkinols 73 mit 2 Äquivalenten n-Butyllithium bei -78°C, Umsetzen des Dianions mit einem Äquivalent Iod und anschließendes wässriges Aufarbeiten hergestellt.

Schema 34:



Die Iodalkinole sind farblos, bei Raumtemperatur wenigstens einige Tage, bei -20°C jahrelang stabil und im Vakuum destillier- bzw. sublimierbar.

3.2.2.2 Synthese der Z-Iodalkenole 76

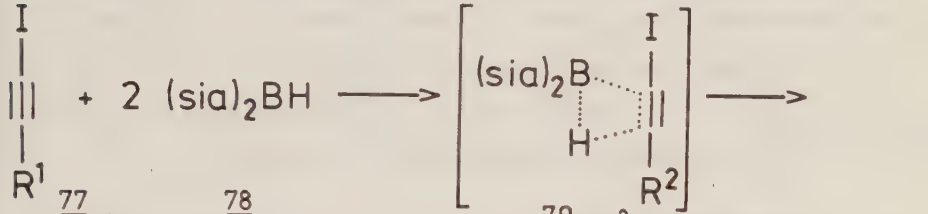
Sterisch anspruchsvolle Borane, wie Bis(1,2-dimethylpropyl)-boran 78 (Disiamylboran[56]), werden an terminale Acetylene nur einfach addiert unter

Bildung von Vinylboranen. Die Addition verläuft stereospezifisch über einen Vier-Zentren-Übergangszustand 79[57].

Die Hydroborierung von Halogenacetylenen und anschließende Substitution des Bors durch Wasserstoff (Protolyse mit z.B. Essigsäure) ergibt daher sehr isomerenreine Z-Vinylhalogenide.

Ein Schutz von Hydroxylgruppen ist dabei nicht extra erforderlich, da die entstehenden Ester i.a. leicht wieder verseift werden können[57].

Schema 35:



77 78

a: R^1 = $-CH_2OH$

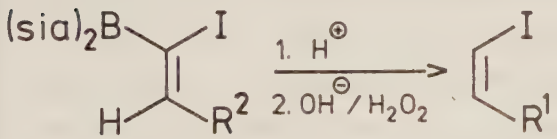
b: R^1 = $-CH_2CH(OH)CH_3$

c: R^1 = $-CH_2CH_2OH$

79 a: R^2 = $-CH_2OB(sia)_2$

b: R^2 = $-CH_2CH(OB(sia)_2)CH_3$

c: R^2 = $-CH_2CH_2OB(sia)_2$



76

Disiamylboran wurde in THF aus Boran-Dimethylsulfid-Komplex-Lösung und zwei Äquivalenten Isopenten hergestellt und im selben Kolben mit einem halben Äquivalent des reinen Iodalkinols umgesetzt. Da nach Protolyse des Additionsprodukts chromatographisch noch kein Iodalkenol nachweisbar war, die Bor-Sauerstoff-Bindung also unter den angewandten Bedingungen nicht hydrolysiert wurde, wurde anschließend mit Wasserstoffperoxid oxidiert.

3.2.2.3. Physikalische und spektroskopische Eigenschaften der Iodalkenole 76

Die Iodalkenole 76 sind farblose, relativ beständige, im Ölpumpenvakuum vorsichtig destillierbare und im Tiefkühlschrank lange Zeit haltbare Flussigkeiten.

Die IR-Spektren zeigen als charakteristische Banden die starken Absorptionen für die Hydroxyl-Gruppe sowie mäßig starke Absorptionen für die C=C-Streckschwingung und schwache für die Streckschwingung der vinylischen Wasserstoffatome. Diese Spektren können allerdings nicht zur Bestätigung der Z-Konfiguration herangezogen werden, da im entsprechenden Bereiche (um 700 cm^{-1}) keine eindeutig zuzuordnenden Banden auftreten.

Die bei 60 und 90 MHz aufgenommenen ^{1}H-NMR-Spektren zeigen zwar die erwarteten Signale, die Multipletts sind aber im hier vor allem interessierenden vinylischen Bereich nicht mehr nach den Regeln erster Ordnung interpretierbar. Erst die Hochfeldspektren (400 MHz) von Iodpropenol 76a und Iodpentenol 76b zeigen ein für die vinylischen Protonen AB des ABX_2-Spinsystems der Teilstruktur $-HC=CH-CH_2-$ typisches Muster zweier doppelter, teilweise überlagerter Tripletts (vgl. Abschn. 3.2.2.5.). Die ^{3}J-Koppelungskonstante der beiden vinylischen Protonen untereinander beträgt 7.5 bzw. 7.7 Hz und liegt damit in der für cis-Doppelbindungen üblichen Größenordnung.

Die ^{13}C-NMR-Spektren und die Massenspektren entsprechen den erwarteten Strukturen, insbesondere zeigen die Massenspektren die richtigen Peaks der jeweiligen Molekülionen.

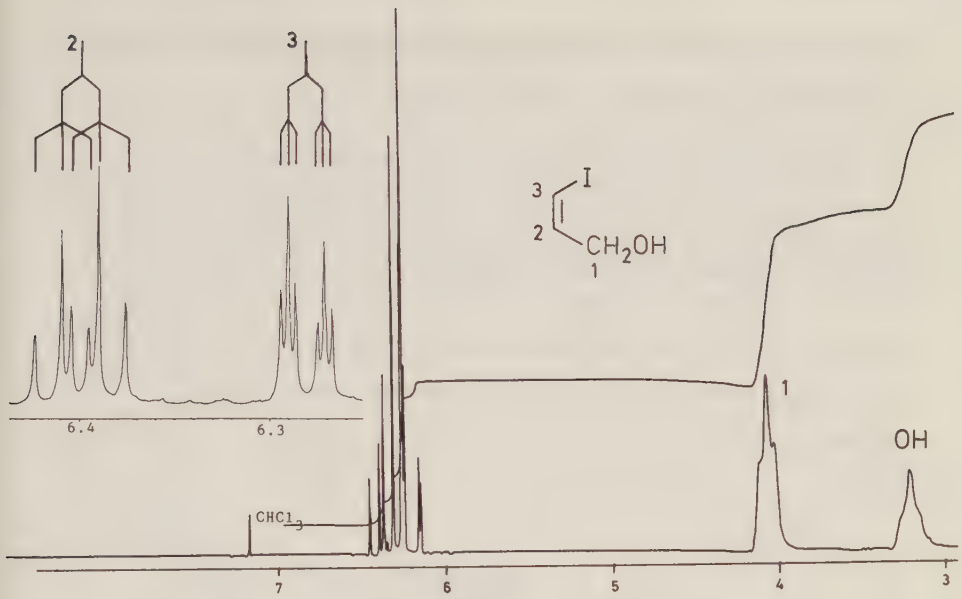


Abbildung 1: ^{1}H-NMR-Spektrum von Z-Iodpropenol 76a in $CDCl_3$,
a. 90 MHz; b. 400 MHz

3.2.2.4. Synthese der Alkeninole 61, 65 und 70

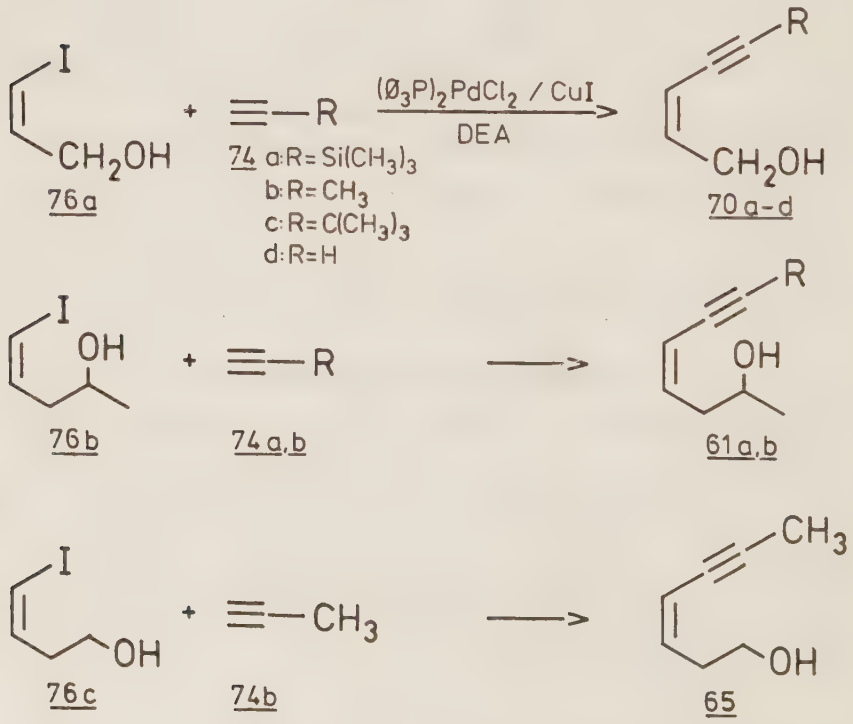
Die Z-Vinyliodide 76 wurden nach Schema 36 unter Pd/Cu-Katalyse mit den Acetylenen 74 gekoppelt. Die Koppelung verläuft unter Erhalt der Konfiguration der Doppelbindung, vermutlich als Folge von oxidativer Addition des Vinyliodids an das in einem vorgelagerten Schritt gebildete Bis(triphenylphosphin)-palladium, Alkinylierung dieses Komlexes unter Abspaltung von Jodwasserstoff und reduktiver Eliminierung des Koppelungsprodukts unter Regenerierung des Palladium-Katalysators[58].

Die Koppelung des Iodpropenols 76a mit Acetylen erfolgt nach gaschromatographischer Reaktionskontrolle ebenfalls schnell und quantitativ, doch

ist die Aufarbeitung, u.a. wegen der relativ hohen Flüchtigkeit des Reaktionsprodukts, mit starken Verlusten verbunden.

Da außerdem die weiteren Umsetzungen zu den Dieninylbromiden 64 (S. 30) ohnehin einen Schutz des terminalen Acetylens erfordern würden, wurde auf eine Optimierung der Isolierung des unsubstituierten Penteninols verzichtet. Die unsubstituierten Systeme sind besser durch Desilylierung der stabileren und leichter handhabbaren, durch Kopplung mit Trimethylsilylacetylen 74a erhaltenen Trimethylsilyl-Derivate darzustellen.

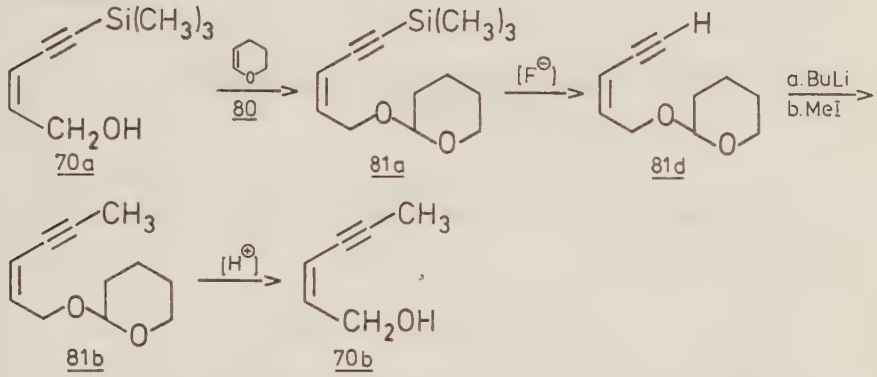
Schema 36:



3.2.2.5. Synthesen mit THP-geschützter Hydroxyl-Funktion

Die erste Darstellung von Z-Hex-2-en-4-in-1-ol (70b) erfolgte aus dem silylierten Penteninol 70a durch fluoridinduzierte Desilylierung und anschließende Methylierung mit Methyliodid (Schema 37), während die Hydroxylfunktion durch Reaktion mit 2,3-Dihydropyran (80) als THP-Ether geschützt wurde.

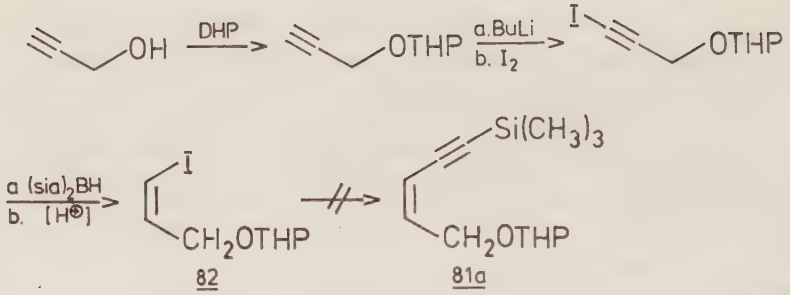
Schema 37:



Der Versuch, die Schutzgruppe bereits vor der ersten Umsetzung (zum Iodpropinol (77a)) einzuführen und damit in den folgenden Umsetzungen 50% Butyllithium und Disiamylboran einzusparen, scheiterte zum einen an der um über 50% schlechteren Ausbeute bei der Hydroborierung, vor allem aber daran, daß das THP-geschützte Vinyliodid 82 nicht mit Trimethylsilylacetylen 74a zu koppeln war (Schema 38).

Damit konnte zwar gezeigt werden, daß, ausgehend von den silylierten Alkeninolen, prinzipiell beliebige Reste an der Dreifachbindung eingeführt werden können. Wegen der dazu notwendigen zusätzlichen Reaktionsschritte und den damit verbundenen Ausbeute- und Reinigungsverlusten (in diesem Fall insgesamt ca. 50%) wurde dieser Weg jedoch nicht weiter verfolgt.

Schema 38:



3.2.2.6. Physikalische und spektroskopische Eigenschaften der Alkeninole 61, 65 und 70

Alle synthetisierten Alkeninole sind stabile, im Vakuum destillierbare, farblose Flüssigkeiten.

Die IR-Spektren zeigen zwar die charakteristischen Banden, u.a. die breite Absorption der O-H-Streckschwingung, die vinylische C-H- und C=C-Streckschwingung und die Streckschwingung der C-C-Dreifachbindung, und bestätigen damit die Konstitution.
Für die Bestätigung der Z-Konfiguration können die IR-Spektren aber wieder nicht herangezogen werden, da die Banden im entsprechenden Bereich nicht eindeutig zuzuordnen sind.

Die ^{1}H-NMR-Spektren zeigen im vinylischen Bereich das typische, bei allen sehr ähnliche Muster der AB-Protonen des ABX_2-Spinsystems $-CH=CH-CH_2-$:
- das durch ^{3}J-Kopplung mit dem benachbarten vinylischen Proton zum Dublett und durch ^{4}J-Kopplung mit den Allylprotonen und, bei den methylsubstituierten Eninolen, durch ^{5}J-Kopplung mit den Methylprotonen schwach zum doppelten Triplett bzw. Multiplett aufgespaltene Signal des zur

Dreifachbindung α-ständigen Protons bei ca. 5.5 ppm, dessen Dublettaufspaltung mit 10 bis 11 Hz in der für eine Z-Konfiguration erwarteten Größenordnung liegt (die entsprechende Kopplung beim silylierten E-Penteninol E-70a beträgt 15 Hz[47]); sowie

- das durch ^{3}J-Kopplung mit dem anderen vinylischen Proton zum Dublett und durch ^{3}J-Kopplung mit den Allylprotonen zum (sich überlagernden) doppelten Triplett aufgespaltene Signal des zur Dreifachbindung β-ständigen vinylischen Protons bei ca. 6 ppm.

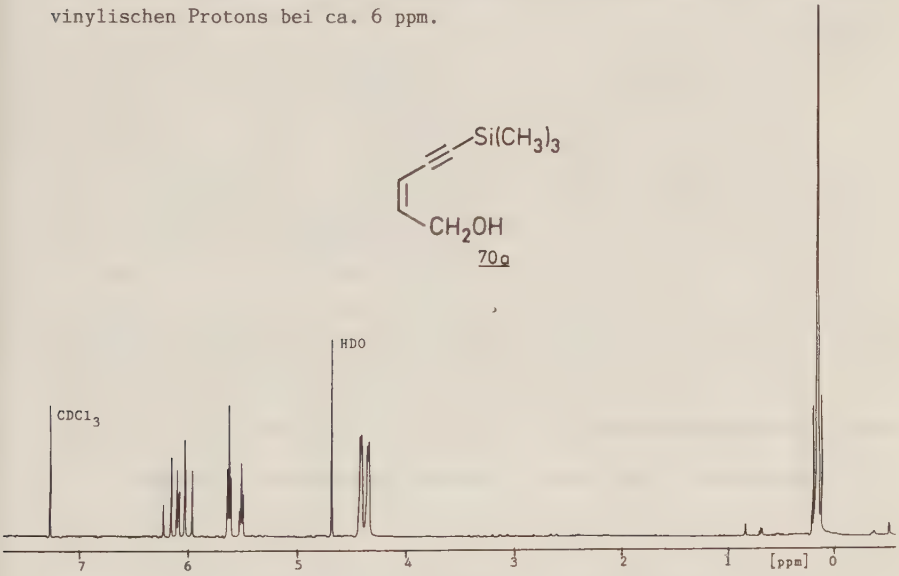


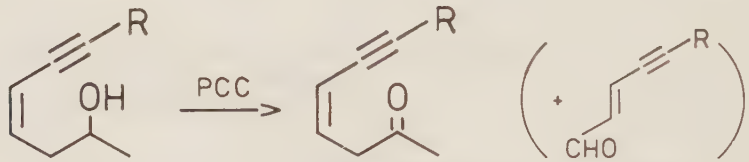
Abbildung 2: ^{1}H-NMR-Spektrum von Trimethylsilylpenteninol 70a ($CDCl_3/D_2O$)

Die ^{13}C-NMR-Spektren bestätigen die Konstitution, wobei allerdings eine genaue Zuordnung der Signale der vinylischen und der Acetylen-C-Atome anhand ^{13}C-^{1}H-gekoppelter Spektren nicht immer möglich ist; die getroffene Zuordnung erfolgte in diesen Fällen über Inkrement-Rechnung[59].
Ebenso zeigen die Massenspektren aller Eninole die richtigen Molekülionen und typische Fragmente (vgl. Experimenteller Teil).

3.2.3. Synthese der Alkeninone 62

Die Oxidation der Eninole 61 zu den entsprechenden Ketonen 62 erfolgte nach Schema 39 mit PCC in Dichlormethan.
Versuche, mit dem milderen Oxidationsmittel BPCC eventuell weniger Nebenreaktionen und damit größere Ausbeuten zu erreichen, ergaben auch bei großem BPCC-Überschuß keine vollständige Reaktion.

Schema 39:



61 62 a: R = $Si(CH_3)_3$ b: R = CH_3 E-68

Die Z-Konfiguration der Doppelbindung blieb bei den Ketonen 62 vollständig erhalten. Die als Nebenprodukt in geringen Mengen anfallenden, um 2 C-Atome verkürzten Aldehyde 68 wurden allerdings durch das schwach saure Reagens zur thermodynamische stabileren Z-Struktur isomerisiert (vgl. Abschn. 3.2.4.).

Das Hepteninol 65 ließ sich mit Chromtrioxid in Schwefelsäure (Jones-Reagens) zur Säure 66 oxidieren. Die Umsetzung von 66 mit zwei quivalenten Methyllihium[45] (Schema 27, Reaktion a.) ergab aber ein Produktgemisch, das das gewünschte Keton 62 nur als untergeordnete Komponente enthielt.
Ebenso blieb die mit Eisen(III)-acetylacetonat katalysierte Umsetzung[46] des aus 66 mit Thionylchlorid erhaltenen Säurechlorids 67 mit Methylmagnesiumchlorid bzw. -iodid erfolglos: das Keton 62 war im Produktgemisch nicht nachweisbar (Schema 27).

Die Ketone 62 lassen sich nur unter großen Verlusten säulenchromatographisch aus der Reaktionsmischung abtrennen. Die Rohprodukte wurden daher nur an einer kurzen Kieselgelsäule schnell von Chrom-Resten befreit und anschließend destilliert.

3.2.3.1. Physikalische und spektroskopische Eigenschaften der Alkeninone 62

Die destillierten Ketone 62 sind farblose Flüssigkeiten, die sich bei Raumtemperatur schnell gelb färben.

Die IR-Spektren bestätigen die Struktur im wesentlichen durch die starke Bande der C=O-Schwingung, die bei beiden Ketonen 62a,b bei 1720 cm^{-1} erscheint, und das Verschwinden der breiten O-H-Absorption bei 3330 cm^{-1}, während vor allem beim silylierten Keton 63a der Rest des IR-Spektrums sich im Vergleich zu dem des Alkohols 61a nur wenig ändert.

Die ^{1}H-NMR-Spektren zeigen im vinylischen Bereich wieder das bereits von den Alkoholen bekannte Muster der AB-Protonen eines ABX_2-Systems (vgl. Abschnitt 3.2.2.6.); die ^{3}J-Koppelung der vinylischen Protonen untereinander beträgt 10 bzw. 11 Hz. Die allylischen Protonen erscheinen durch die α-ständige Carbonylgruppe im Vergleich mit den Alkoholen um 0.9 bzw. 1 ppm tieffeldverschoben.

Ebenso ist in den ^{13}C-NMR-Spektren die starke Verschiebung des Signals des Carbonyl-C-Atoms um ca. 140 ppm zu tieferem Feld charakteristisch.

Die Massenspektren zeigen jeweils die erwarteten Peaks der Molekülionen und die Abspaltung des Methyl- bzw. Trimethylsilyl-Substituenten.

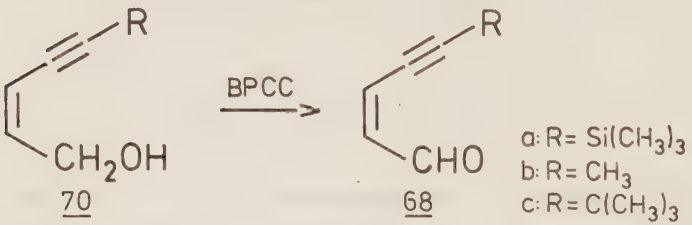
3.2.4. Synthese der Alkeninale 68

Die Aldehyde 68a-c wurden durch Oxidation der primären Alkohole 70a-c mit BPCC nach Schema 40 dargestellt.

Die Allylalkohole 70 können zwar prinzipiell auch durch PCC zu den Aldehyden 68 oxidiert werden, doch werden dabei aufgrund des leicht sauren Charakters dieses Reagens auch unter optimalen Bedingungen ca. 10% der Aldehyde zu den stabileren E-konfigurierten Aldehyden isomerisiert, die aufwendig abgetrennt werden müssen.

Dagegen hat sich BPCC als mildes, nicht zu Isomerisierungen führendes Oxidationsmittel für säureempfindliche Substanzen bewährt[60].

Schema 40:



70 68

Auch beim Aufarbeiten des Reaktionsgemischs ist auf strengen Säureausschluß zu achten: bei einem Versuch, aus dem Rohproduktgemisch Bipyridin durch Waschen mit verdünnter Säure zu entfernen, wurde zu ca. 90% isomerisiertes Produkt isoliert.

3.2.4.1. Physikalische und spektroskopische Eigenschaften der Alkeninale 68

Die Aldehyde 68 wurden nach säulenchromatografischer Reinigung als gelbe Flüssigkeiten erhalten, die sich bei Raumtemperatur langsam unter Dunkel-

färbung zersetzen.

In den IR-Spektren erscheinen als charakteristische Banden die der C=O-Schwingung um 1680 cm^{-1} und die Streckschwingung der C-C-Dreifachbindung zwischen 2150 und 2250 cm^{-1}.

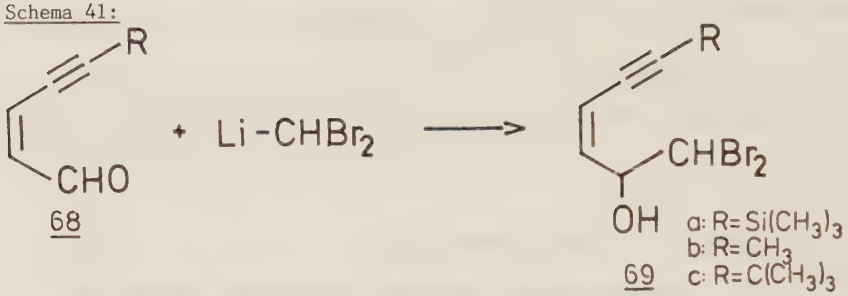
Die ^{1}H-NMR-Spektren aller drei Aldehyde 68a-c zeigen im Vergleich mit den Alkoholen 69a-c eine starke Entschirmung des Protons in 3-Stellung, bewirkt durch Konjugation der Doppelbindung mit der elektronenziehenden Carbonylfunktion. Das Signal dieses Protons erscheint dadurch um ca. 1 ppm tieffeldverschoben bei ca. 6.6 ppm. Das Signal des zur Carbonylgruppe α-ständigen Protons erscheint jeweils nur wenig verschoben als durch Kopplung mit dem Aldehyd- und dem β-ständigen Proton aufgespaltenes doppeltes Dublett, das im Falle des Hexeninals 68b im 90 MHz-Spektrum durch ^{6}J-Kopplung mit den Methyl-Protonen zusätzlich aufspaltet. Die ^{3}J-Kopplungskonstanten der cisständigen vinylischen Protonen betragen zwischen 10.5 und 11 Hz.

In den ^{13}C-NMR-Spektren zeigt sich ebenfalls die Entschirmung der β-C-Atome durch eine Tieffeldverschiebung der betreffenden Absorptionen um ca. 20 ppm. Die Zuordnung der Signale erfolgte, wo möglich, anhand ^{1}H-^{13}C-gekoppelter Spektren oder durch Inkrement-Rechnungen[59].

3.2.5. Synthese der Dibromalkeninole 69

Die Aldehyde 68 wurden nach Schema 41 mit dem aus Dibrommethan und Lithiumdicyclohexylamid in situ erzeugten Dibrommethyllithium zu den Dibromalkeninolen 69 umgesetzt. Als Vergleich wurde aus dem E-Aldehyd E-68a auch E-69a hergestellt.

Schema 41:



Die nach säulenchromatographischer Reinigung der Rohprodukte erhaltenen, bei Raumtemperatur relativ unbeständigen gelben Öle waren spektroskopisch und chromatographisch weitgehend einheitlich und wurden daher ohne weitere Reinigung zu den Dieninylbromiden 64 umgesetzt.

Die erwarteten Strukturen wurden durch IR-, ^{1}H- und ^{13}C-NMR- und Massenspektren bestätigt. Die Z-Konfiguration der Doppelbindungen kann dabei jedoch nur wegen des Fehlens einer beim silylierten E-Dibromhexeninol E-69a bei 950 cm^{-1} auftretenden, für die trans-HC=CH- Struktur charakteristischen Bande angenommen werden, da die Banden um 700 cm^{-1} nicht eindeutig zuzuordnen sind und die bei 60 und 90 MHz aufgenommenen ^{1}H-NMR-Spektren im vinylischen Bereich nicht ohne weiteres interpretierbare Multipletts zeigen.

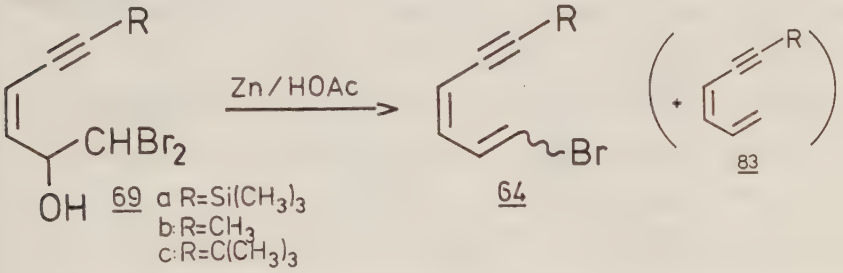
In den Massenspektren erscheinen die Peaks der Molekülionen nicht oder nur sehr schwach, die Fragmentierungsmuster lassen aber auf die Strukturen 69 als Mutterionen schließen. Das erste intensive Fragmention, bei Z-69a das erste überhaupt auftretende Fragment, entsteht durch Abspaltung von $-CHBr_2$.

Für die Aufnahme von Felddesorptions-Massenspektren erwiesen sich die Dibromalkeninole als zu flüchtig.

3.3. Synthese der Dieninylbromide 64

Die Bromide 64a-c wurden durch reduktive Eliminierung aus den Dibromalkeninolen 69a-c nach Schema 42 als 1E/1Z-Stereoisomerengemische erhalten, die unsubstituierten Bromhexadienine 64d durch fluoridinduzierte Desilylierung aus den silylierten 64a (Schema 43).

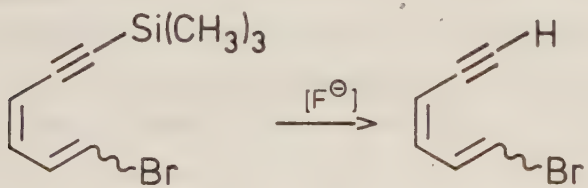
Schema 42:



69 a R=Si(CH3)3
b: R=CH3
c: R=C(CH3)3

64 + 83

Schema 43:



64 a → 64 d

Die Umsetzung mit Zink/Eisessig erfolgte entgegen der für andere Systeme gegebenen Vorschrift[48] bei Raumtemperatur; Temperaturerhöhung führte zu vermehrter Bildung der (immer als Nebenprodukt auftretenden) vollständig reduzierten Dienine 83.

Die Z/E-Isomeren 64b (R = CH_3) wurden säulenchromatographisch getrennt und durch präparative Gaschromatographie weiter gereinigt; 64a und 64c (R = $Si(CH_3)_3$ und $C(CH_3)_3$) wurden durch präparative HPLC getrennt.
Die unsubstituierten Bromide 64d wurden als Z/E-Gemisch eingesetzt.

3.3.1. Spektroskopische Untersuchung der Dieninylbromide 64

Die Konstitution der Bromide wurde durch die üblichen spektroskopischen Methoden (IR, NMR, MS) bestätigt. Alle Massenspektren zeigen u.a. die Doppelpeaks der Molekülionen und die Bromabspaltung.

Die exakte Bestimmung der Konfiguration jeweils beider Doppelbindungen ist, obwohl die IR-Spektren jeweils der 1E-Isomeren E-64a-c (S. 49) zwei charakteristische, mittelstarke Banden bei ca. 930 und 970 cm^{-1} zeigen, die der out-of-plane-Deformationsschwingung der E-konfigurierten HC=CH-Doppelbindung zugeordnet werden könnten, aufgrund nicht eindeutig zuzuordnender Banden für die entsprechende Schwingung der Z-konfigurierten Doppelbindungen nur anhand hochaufgelöster ^{1}H-NMR-Spektren möglich.

Die Abbildungen 4 und 5 zeigen als Ausschnitte aus den ^{1}H-NMR-Spektren der beiden silylierten Bromide E-64a und Z-64a die Signale der vinylischen Protonen, Abbildung 3 das (nicht maßstabsgerecht gezeichnete) Aufspaltungsschema von Z-64a, das, berücksichtigt man die vertauschte Reihenfolge der Signale für H-1 und H-3 jeweils bei den E- und Z-Isomeren, im Prinzip auf alle anderen Bromide übertragen werden kann.

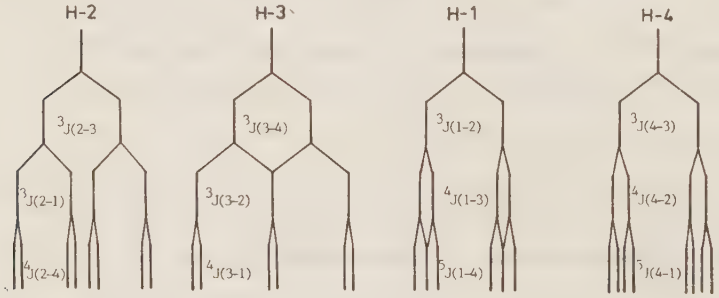


Abbildung 3: Koppelungsschema der vinylischen Protonen von 1-Brom-6-trimethylsilylhexadienin Z-64a

Es zeigte sich, daß bei allen drei untersuchten Isomerenpaaren das im GC (SE 52, UCC W 982) und HPLC (reversed phase) zuerst, von der Normaldruck-Kieselgelsäule mit Petrolether als zweites eluierte das 1E,3Z-Isomere ist. Diese Zuordnung wurde daher auch für das nicht getrennte Z-/E-64d als zutreffend angenommen.

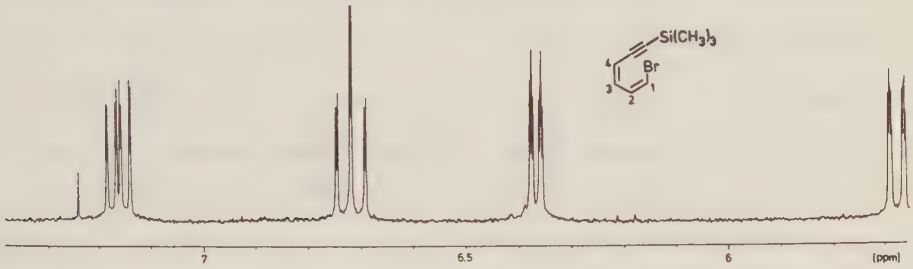


Abbildung 4: ^{1}H-NMR-Spektrum (400 MHz, $CDCl_3$, Ausschnitt) von 1-Brom-6-trimethylsilylhexa-1Z,3Z-dien-5-in Z-64a

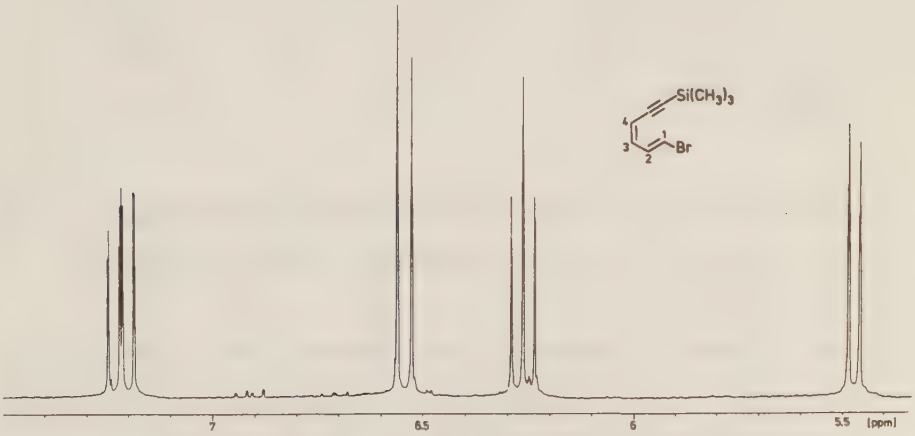


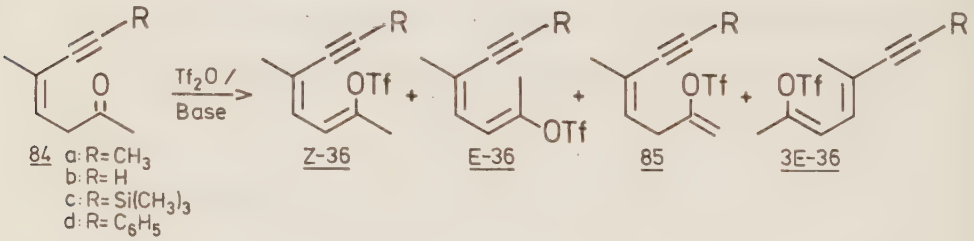
Abbildung 5: ^{1}H-NMR-Spektrum (400 MHz, $CDCl_3$, Ausschnitt) von 1-Brom-6-trimethylsilylhexa-1E,3Z-dien-5-in E-64a

3.4. Synthese der Triflate 63

Die Darstellung von Dieninyltriflaten der Struktur 36 durch Umsetzung der entsprechenden Ketone 84 mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid in Gegenwart von Basen wurde beschrieben und führte, abhängig von der eingesetzten Base und dem Substituenten R an der Dreifachbindung, zu 1Z-, 1E-, nicht konjugierten und 3E-Isomeren Z-36, E-36, 85 und 3E-36 in wechselndem Verhältnis (Schema 43)[32].

Mit TEA als Base wurde für R = H ein Gemisch der Z-, E- und 3E-Isomere gebildet, für R = CH_3 ausschließlich das Z-Isomere, für R = Phenyl die E- und Z-Isomere; beim silylierten System erfolgte teilweise Desilylierung zu einem nicht trennbaren Triflatgemisch.

Schema 43:



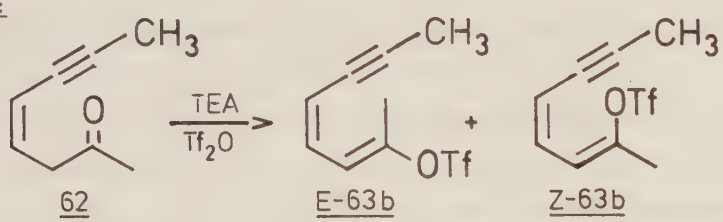
Mit 2,6-Lutidin oder 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylpyridin entstanden für R = CH_3, $Si(CH_3)_3$ und Phenyl jeweils Gemische der Z-, E- und nicht-konjugierten Isomere im ungefähren Verhältnis von 40 : 40 : 20[32].
Während die Z-isomeren Triflate Z-36 jeweils vom Produktgemisch abgetrennt werden konnten, gelang die Abtrennung der 1E-Isomeren von den nicht konjugierten und den 3E-Isomeren 85 und 86 in keinem Fall vollständig[32].

3.4.1. Synthese der 1-Methylhepta-1,3-dien-5-in-yltriflate 63b

Die für die Synthese der 4-methylsubstituierten Triflate in Gegenwart von TEA beschriebenen[31] Bedingungen - Umsetzung des Ketons mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid bei -78°C -, die dort für R = CH_3 ausschließlich das Z-Isomere Z-36b geliefert hatten, wurden zunächst beibehalten, führten aber überaschenderweise mit einer Gesamtausbeute von 55% zur Bildung eines Gemischs von Z- und E-63b im Verhältnis 6:1, das säulenchromatographisch getrennt werden konnte.

Die Triflatisierung in Gegenwart von Lutidin und Di-tert.-butylmethylpyridin ergab dagegen in weit schlechteren Ausbeuten jeweils säulenchromatographisch nicht vollständig trennbare Isomerengemische und wurde daher nicht weiter untersucht.

Schema 44:



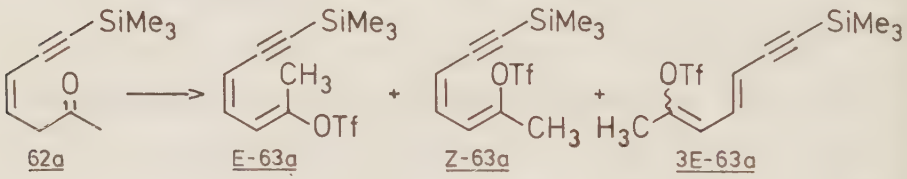
62 E-63b Z-63b

3.4.2. Synthese der 1-Methyl-6-trimethylsilyl-hexa-1,3-dien-5-in-yltriflate 63a

Im Gegensatz zu den oben erwähnten Ergebnissen erfolgte die Umsetzung des silylierten Ketons 62a mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid in Gegenwart von TEA ohne Desilylierung und führte nach GC/MS-Untersuchungen zu einem Gemisch von 4 isomeren Triflaten im Verhältnis 66 : 20 : 11 : 3.

Das zu 66% der Gesamtausbeute gebildete Z-Triflat Z-63a konnte säulenchromatographisch abgetrennt werden. Das E-Triflat E-63a (20% des Produktgemischs) konnte dagegen nicht vollständig von den beiden mit entstandenen Isomeren, vermutlich zwei an der zentralen Doppelbindung isomerisierten Triflaten 3E-63a, abgetrennt werden. E-63a konnte säulenchromatographisch nur auf ca. 80% angereichert werden und wurde als Gemisch solvolysiert.

Schema 45:



3.4.3. Physikalische und spektroskopische Eigenschaften der Triflate 63

Die Triflate 63a und 63b sind farblose Flüssigkeiten, die sich bei Raumtemperatur langsam gelb färben, bei -20°C aber als kristallisierte Reinsubstanzen monatelang gelagert werden können.

Ihre IR-Spektren zeigen jeweils die typischen, starken Banden der Triflat-Gruppe bei 1120-1150, 1210-1220 und 1445 cm^{-1} sowie meist schwache Absorptionen für die C=C-Doppel- und Dreifachbindungen (Abbildung 6).

Die Massenspektren enthalten als typische Massen die Molekülionen und die durch Abspaltung der Triflat-Gruppe erhaltenen Fragmente (M-133), die der silylierten Triflate 63a auch intensive Signale bei m/e = 73 für die Trimethylsilyl-Gruppe.

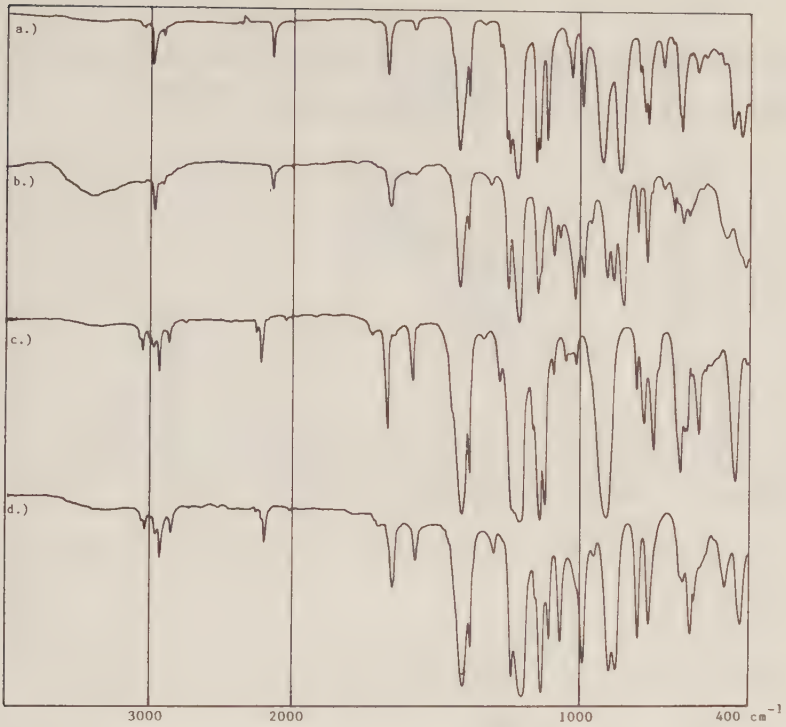


Abbildung 6: IR-Spektren der Triflate (a) Z-63a, (b) E-63a, (c) Z-63b, (d) E-63b

Die Z-Konfiguration der zentralen Doppelbindung der Triflate Z-63b, E-63b, Z-63a und E-63a wird bestätigt durch ^{3}J-Koppelungskonstanten von 10.0 bis 10.8 Hz zwischen den vinylischen Protonen an C-3 und C-4 in den ^{1}H-NMR-Spektren (Abbildung 7 - 10).

Die Struktur der beiden im Gemisch mit 80% E-63a vorliegenden, nicht zu isolierenden Isomere kann anhand der Spektren des Gemischs nicht eindeutig geklärt werden. Auszuschließen ist lediglich die nicht konjugierte Form, analog 85, wie sie von HOLWEGER[32] beschrieben ist, aufgrund fehlender Signale im Bereich um 3 ppm (vgl. Abbildung 8) für die dort vorhandenen beiden allylischen Protonen. Daher sind für diese beiden Komponenten die

3E-isomeren Strukturen 1Z,3E- und 1E,3E-63a wahrscheinlich, deren Entstehen ebenfalls bei analogen Systemen bereits beobachtet wurde[27,32].

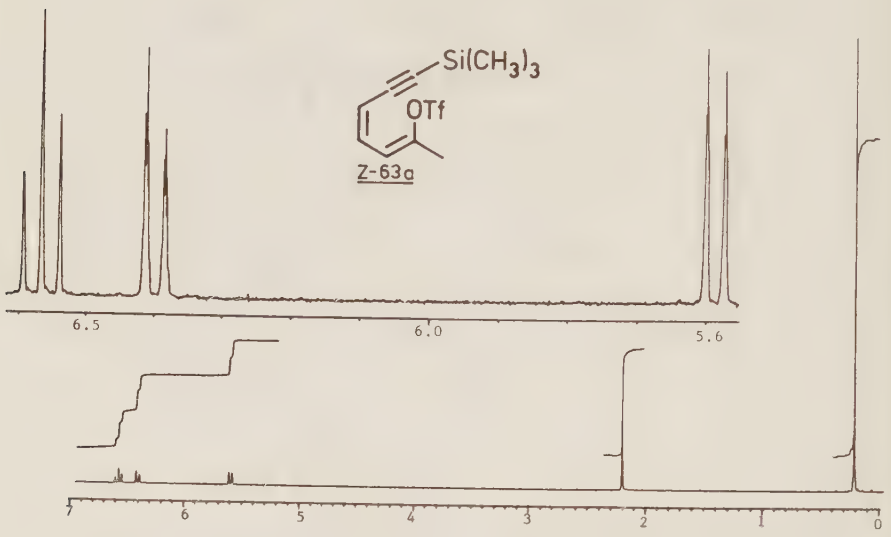


Abbildung 7: ^{1}H-NMR-Spektrum von Z-63a (400 MHz, $CDCl_3$)

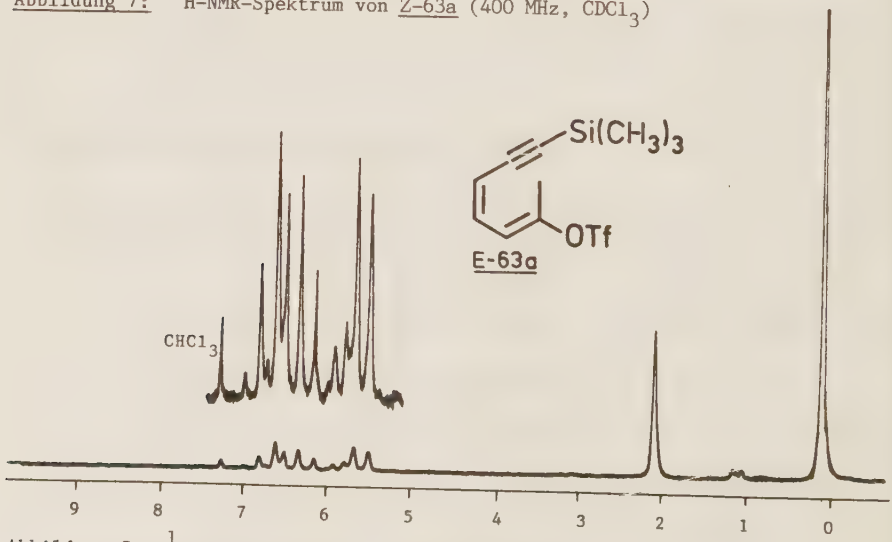


Abbildung 8: ^{1}H-NMR-Spektrum von E-63a (60 MHz, $CDCl_3$)

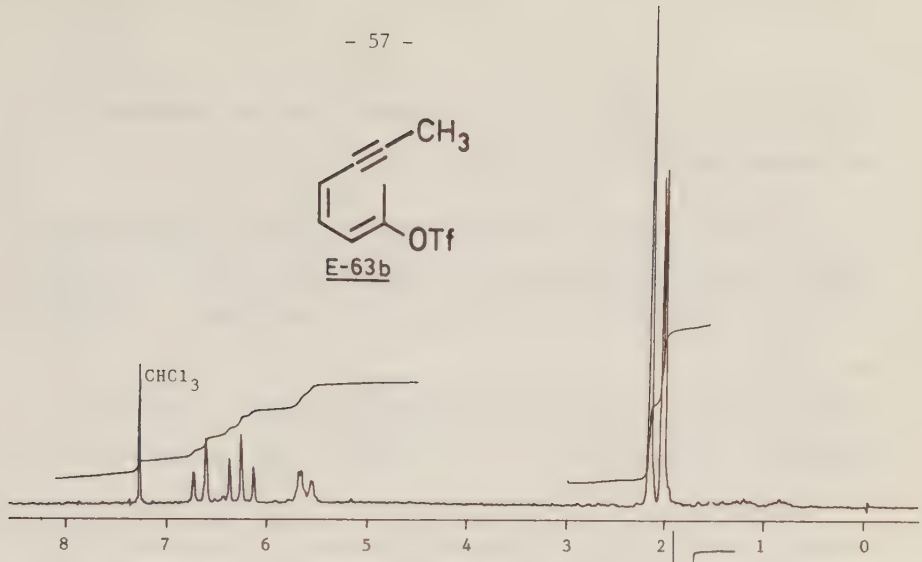


Abbildung 9: ^{1}H-NMR-Spektrum von E-63b (400 MHz, $CDCl_3$)

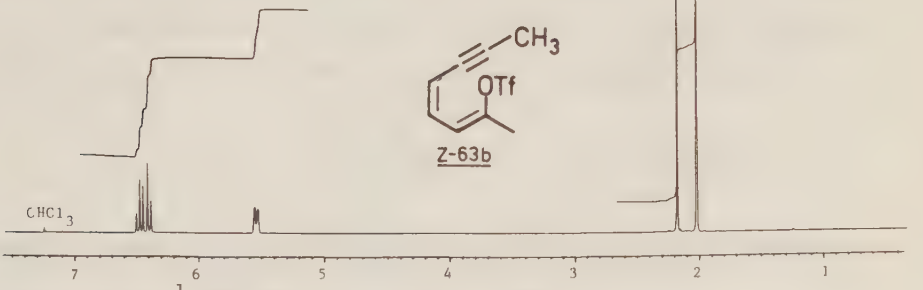


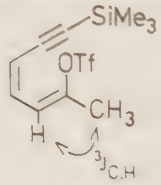
Abbildung 10: ^{1}H-NMR-Spektrum von Z-63b (90 MHz, $CDCl_3$)

Die ^{1}H-NMR-Spektren können außerdem qualitativ zu einer Festlegung der Konfiguration der ersten Doppelbindung herangezogen werden. Der retrospektive Vergleich zeigt, daß in den E-Isomeren das hier zur Triflatgruppe cisständige Proton an C-2 im Vergleich zu den Z-Isomeren (Proton und Triflat trans-ständig) um 0.25 bis 0.35 ppm tieffeldverschoben absorbiert und das Signal des Protons an C-3 eine gegensinnige Verschiebung um 0.25 ppm erfährt. Eine analoge Tendenz ist bei den Z-/E-Isomerenpaaren der Triflate 36[32)] zu beobachten und führt bei allen untersuchten Systemen bei den Z-

Isomeren zu sehr schmalen, bei den E-Isomeren zu breiten Multipletts für die Protonen an C-2 und C-3.

Für die exakte Bestimmung der Konfiguration am die Abgangsgruppe tragenden C-Atom 1 kann die $^{3}J_{C,H}$-Kopplung zwischen dem ^{13}C-Atom der Methylgruppe an C-1 und dem Proton an C-2 in vollgekoppelten ^{13}C-NMR-Spektren herangezogen werden[32].

Abbildung 11 zeigt das breitbandentkoppelte, darüber das voll protonengekoppelten ^{13}C-NMR-Spektrum von Z-63a, Abbildung 12 das entkoppelte Spektrum von Z-63b, Abbildung 13 das gekoppelte Spektrum von E-63b; der gespreitzte Ausschnitt aus den protonengekoppelten Spektren zeigt jeweils das Quartett des 1-Methyl-C-Atoms, das durch ^{3}J-Kopplung mit dem C-2-Proton zusätzlich aufspaltet. Die $^{3}J_{C,H}$-Kopplungskonstanten betragen bei den beiden Z-Isomeren Z-63a und Z-63b jeweils 2.7 Hz, bei E-63b 5.2 Hz und liegen damit in der erwarteten Größenordnung[32].



Z-63a

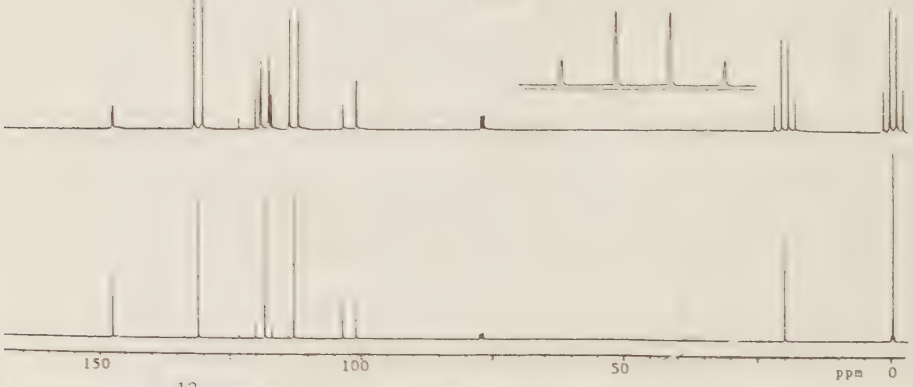
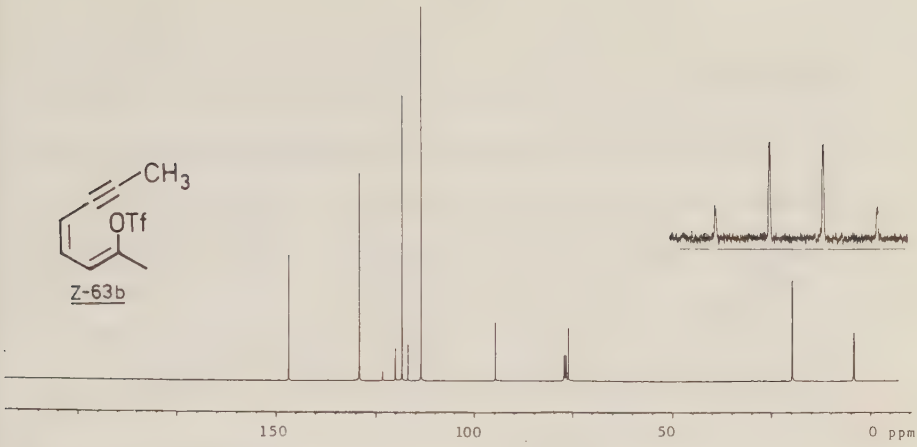
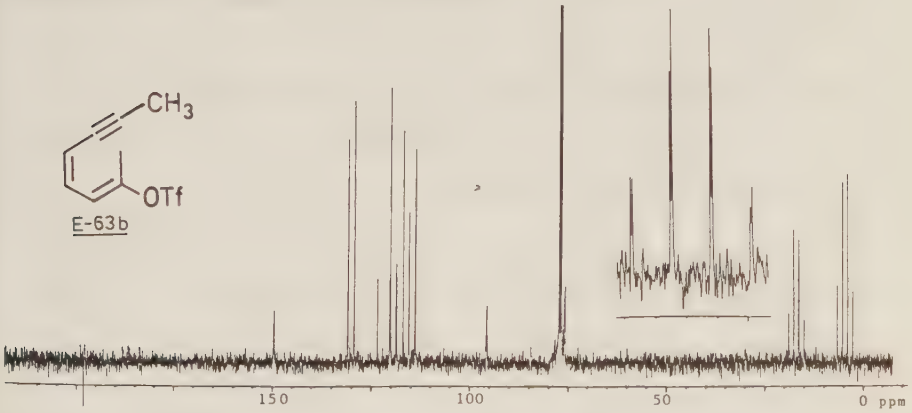


Abbildung 11: ^{13}C-NMR-Spektrum von Z-63a (100 MHz, $CDCl_3$)



Z-63b

Abbildung 12: ^{13}C-NMR-Spektrum von Z-63b (100 MHz, $CDCl_3$)



E-63b

Abbildung 13: ^{13}C-NMR-Spektrum von E-63b (100 MHz, $CDCl_3$)

4. Solvolysen

Die Solvolysen der Dieninyl-Triflate 63 sollten die Frage klären, ob die im entstehenden Phenylkation in α-Stellung zur positiven Ladung befindliche Methylgruppe, wie sie in den bisher durchgeführten Arbeiten vorlag, einen Einfluß auf die Cyclisierung oder Umlagerung zum Benzyl-System hat und sich damit die Produktzuammensetzung beim Fehlen dieser Methylgruppe ändert. Die für die methylsubstituierten Triflate optimierten Solvolysebedingungen[32] wurden daher auch hier beibehalten.

Zur Solvolyse wurde eine Lösung von 10 µl des betreffenden Triflats in 1 ml abs. TFE mit 100 mg getrocknetem Natriumcarbonat und einem Magnetkern in eine Glasampulle eingeschmolzen und 3-4 Tage bei 120°C gerührt.
Ein Teil der Solvolysen wurde auch in Gegenwart von 10 µl Triisopropylbenzol als innerem Standard durchgeführt.

Die Aufklärung der Solvolyseprodukte erfolgte gaschromatographisch durch Retentionsvergleich und Mischspritzen mit Vergleichspräparaten auf stationären Phasen unterschiedlicher Polarität (UCC W 982, CW 20M, SE 52) und durch GC/MS-Kopplung.

4.1. Solvolyse der 6-methylsubstituierten Triflate Z- und E-63b

Schema 45 und Tabelle 1 zeigen die gaschromatographisch erfaßbaren Anteile des nach viertägiger Solvolyse gebildeten Produktgemischs in Abhängigkeit von der Stereochemie der Triflate. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus vier Experimenten. Berechnet auf den z.T. zugesetzten inneren Standard wurden daneben zwischen 20 und 30% gaschromatographisch nicht erfaßbare, polymere Produkte gebildet.

In Tabelle 2 sind daneben die der Literatur[32,32)] entnommenen, bei der Solvolyse der 4-methylsubstituierten Triflate 36a gefundenen Werte angegeben (für E-36a umgerechnet auf 100% flüchtige Produkte, um vergleichbare Werte zu erhalten).

Schema 45:

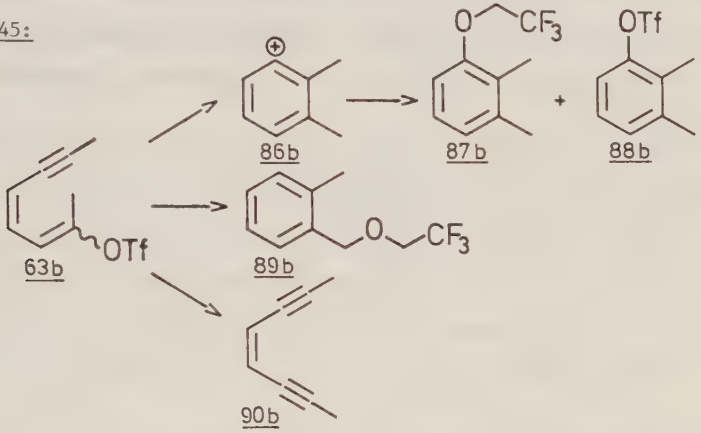


Tabelle 1:

		Z-63b	E-63b
Phenylether	87b	2.5	48.0
Phenyltriflat	88b	--	4.0
Benzylether	89b	24.0	9.0
Endiin	90b	57.0	24.0
nicht identif.		16.5	15.0

Tabelle 2:

		Z-36a[31)]	E-36a[32)]
Phenylether	38a	6	37.5
Phenyltriflat	42a	--	3.5
Benzylether	39a	24	7.0
Endiin	40a	36	36.0
nicht identif.		22	16.0

Der Vergleich von Tabelle 1 und 2 zeigt eine für beide Systeme nahezu identische Produktverteilung.
Insbesondere zeigt sich auch hier das vollkommen unterschiedliche Solvolyseverhalten der beiden Stereoisomere Z- und E-63b. Während das E-Isomere zu über 50% zum Phenyl-System umlagert, wird aus dem Z-Isomeren im wesentlichen das Eliminierungsprodukt 90b und der Benzylether 89b gebildet.

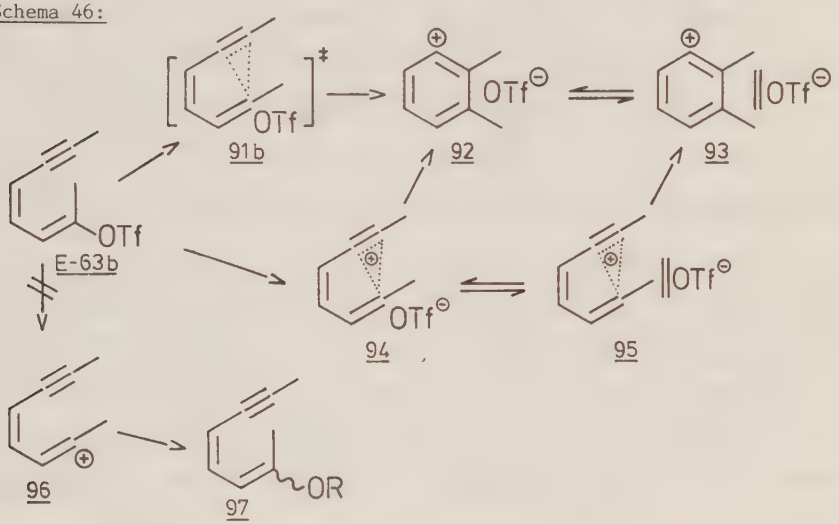
Das Entstehen jeweils gleicher Produkte bei den Triflaten 36a und 63b beweist, daß beide Systeme, unabhängig von der zusätzlichen bzw. fehlenden Methylgruppe in 4-Stellung, nach gleichen Mechanismen solvolysieren. Die auch quantitativ weitgehende Übereinstimmung läßt darüber hinaus keinen signifikanten stabilisierenden Einfluß der Methylgruppe auf die o-ständige positive Ladung im Phenylkation 37a (Schema 19, S. 20) erkennen.

E-63b cyclisiert demnach unter anchimerer Beteiligung der Dreifachbindung entweder bereits während der Dissoziation der C-O-Bindung über einen überbrückten Übergangszustand 91b (Schema 46), oder, wie von HOLWEGER für die Triflate E-36a,b diskutiert[32], über die Zwischenstufen der nicht-klassisch (mit 3-Zentren-2-Elektronen-Bindung) überbrückten inneren und solvensgetrennten äußern Ionenpaare 94 und 95 zum Phenylkation 86b (bzw. den entsprechenden Ionenpaaren 92 und 93).
Obwohl über den genauen Zeitpunkt der Umlagerung zum Phenylkation und damit die Existenz der verschiedenen möglichen zu 86b führenden Zwischenprodukte 94 - 95 im einzelnen keine Aussage gemacht werden kann, ist eine (für das Z- und E-Isomere gemeinsame) lineare Vinylkation-Zwischenstufe 96 vor allem aufgrund der für beide Isomere unterschiedlichen Produktverteilung ausgeschlossen. Auch wurden keine von 96 abgeleiteten, acyclischen Produkte 97 und, bei vorzeitigem Abbruch der Solvolyse, keine Isomerisierung der E- und Z-Triflate gefunden, wie sie durch internal return aus 96 als gemeinsamer

Zwischenstufe zu erwarten wäre.

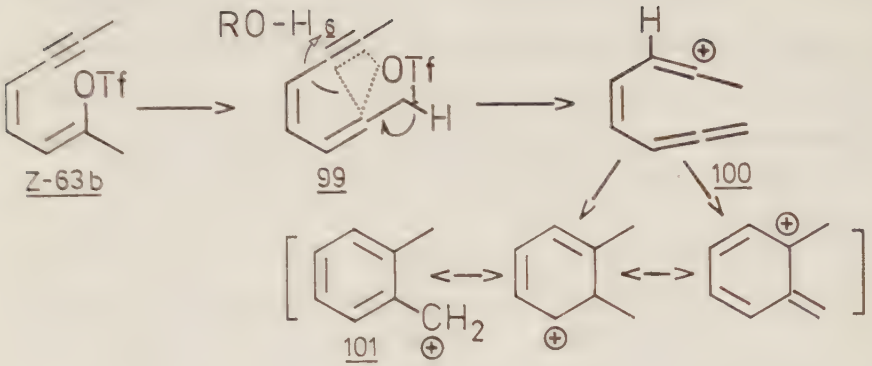
Die Existenz des Phenylkations 86b in einem inneren und äußeren Ionenpaar 92 und 93 (Schema 46) ist jedoch gesichert durch die Bildung des internal oder external return-Produkts 88b aus 92 bzw. 93 und durch den beim methylsubstituierten Triflat E-36a geführten Nachweis des entsprechenden Bromids 98 bei Zugabe von Lithiumbromid zur Solvolyse (vgl. Schema 19)[32].

Schema 46:



Die Umlagerung von Z-63b zum Benzylether 89b erfolgt analog zu der von Z-36a, für das vor allem aufgrund einer bei Durchführung der Solvolyse in deuteriertem TFE beobachteten Deuteriuminkorporation, ein Additions-Eliminierungs-Mechanismus postuliert wurde[32]. Wie in Schema 48 skizziert, blockiert danach die Abgangsgruppe einen nucleophilen Angriff der Dreifachbindung am entstehenden kationischen Zentrum. Über eine Vierzentren-Zwischenstufe 99, Eliminierung eines Protons von C-1 und Protonierung der Dreifachbindung durch das Lösungsmittel an C-6 entsteht das Allen-Kation 100, das elektrocyclisch oder über eine Beteiligungsreaktion zum Benzylkation 101 cyclisiert.

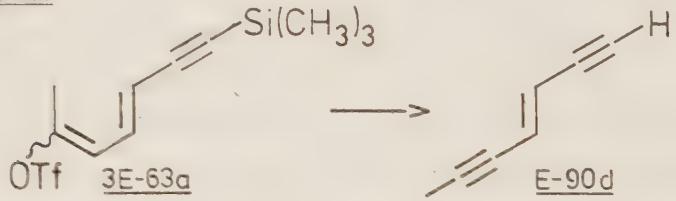
Schema 47:



4.2. Solvolyse der o-trimethylsilylsubstituierten Triflate Z- und E-63a

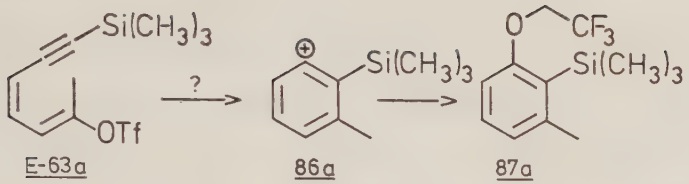
Die Solvolyse erfolgte unter den oben angegebenen Bedingungen; E-63a wurde dabei als Triflat-Gemisch eingesetzt, das 80% des gewünschten Isomeren enthielt (vgl. S. 54). Über das Solvolyseverhalten der beiden anderen Komponenten ist nichts bekannt; es ist jedoch anzunehmen, daß die beiden (wahrscheinlich 3E-) Isomeren 3E-63a zum E-Endiin E-90d eliminiert wurden.

Schema 48:



Die Solvolyse der silylierten Dieninyltriflate sollte ursprünglich die Frage klären, ob ein Trimethylsilyl-Substituent durch Stabilisieren der positiven Ladung im zu erwartenden o-Trimethylsilylphenylkation 86a (vgl. Kap. 1.4.2.) die Produktverteilung in Richtung Phenylether 87a verschieben kann.

Schema 49:

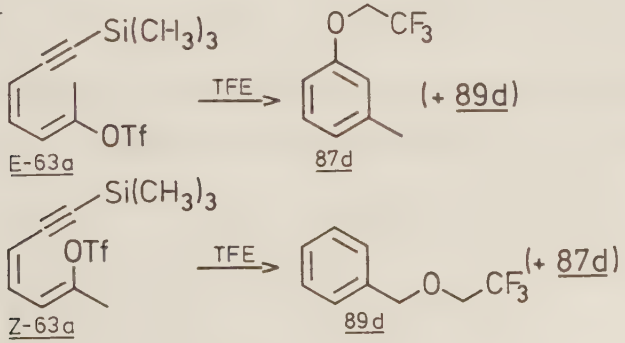


E-63a 86a 87a

Wie bereits bei den analogen 4-methylsubstituierten Triflaten beobachtet (s. Kap. 1.4.3.2.), wurden aber auch hier bei GC- und GC/MS-Untersuchungen der Solvolyseprodukte beider Isomere E-/Z-63a keine silylierten Produkte gefunden, die Triflate also bereits vor der Abspaltung der Triflatgruppe und Umlagerung desilyliert.

Während bei insgesamt wesentlich höherer Polymerisationsrate im übrigen die bereits bekannte Tendenz der Abhängigkeit der Produktverteilung von der Stereochemie der Triflate bestätigt werden konnte, d.h. das E-Isomere E-63a im wesentlichen zum (desilylierten) Phenylether 87d, das Z-Isomere Z-63a daneben zum (desilylierten) Benzylether 89d umlagerte (Schema 50), kann damit über eine stabilisierende Wirkung einer ortho-ständigen Trimethylsilylgruppe auf die positive Ladung des intermediär gebildeten Phenylkations wiederum keine Aussage gemacht werden; auf eine eingehendere Untersuchung wurde daher verzichtet.

Schema 50:



E-63a 87d Z-63a 89d

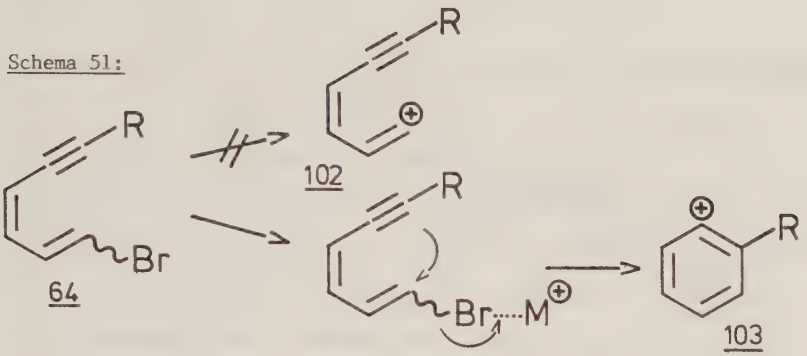
Der Vergleich der Solvolyseergebnisse der in 4-Stellung unsubstituierten Triflate 63a,b und der 4-methylsubstituierten Triflate 36a,c läßt keinen signifikanten Einfluß des Substituenten auf die Produktverteilung erkennen. Die im Arylkation zum kationischen Zentrum o-ständige Methylgruppe hat demnach keine ausreichend stabilisierende Wirkung auf die positive Ladung des Arylkations bzw. den zur Umlagerung führenden Übergangszustand.
Dies entspricht den Ergebnissen der Solvolyse verschiedener o-substituierter Aryltriflate, wonach zur Erzeugung von Arylkationen wenigstens zwei o-Trimethylsilyl-Substituenten erforderlich sind (vgl. Kap. 1.4.2.).

5. Umsetzung der Dieninylbromide 64b mit Lewis-Säuren

Vinylhalogenide können in Solvolysereaktionen unter Bildung von Vinylkationen-Zwischenstufen reagieren, wenn die entstehende positive Ladung durch geeignete Substituenten stabilisiert werden kann. Die Bildung weniger stark stabilisierter Vinylkationen aus Vinylhalogeniden kann u.U. ermöglicht werden durch Zugabe einer Lewis-Säure (meist Silbersalzen)[61].

Bei den (primären) Dieninylbromiden 64 ist eine Stabilisierung des entsprechenden Kations 102 aufgrund fehlender α- und geeigneter β-Substituenten nicht gegeben; 102 ist als primäres Vinylkation zu energiereich[62], um solvolytisch als Zwischenstufe erzeugt werden zu können.
Durch anchimere Unterstützung durch die Dreifachbindung erscheint jedoch die Heterolyse der C-Br-Bindung bei gleichzeitiger Cyclisierung zum (stabileren) Phenylkation 103 möglich.

Schema 51:



Durch Umsetzung der Bromide 64b mit Lewissäuren sollte daher die Erzeugung von Phenylkationen nach Schema 52 untersucht werden.

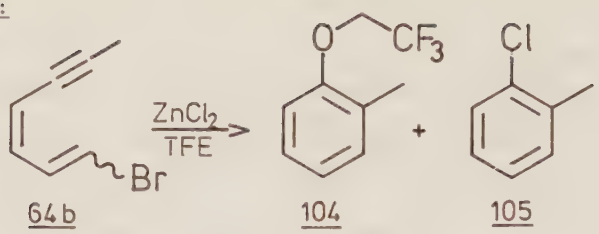
Dazu wurde jeweils eine Lösung von 10 µl eines 1Z-/1E-Isomerengemischs (Verhältnis Z:E = 1:1) von 64b in 1 ml des betreffenden Lösungsmittels mit ca. 100 mg des Salzes und einem Magnetkern in einem Septenfläschchen oder einer Glasampulle 1 bis 4 Tage bei bis zu 120°C gerührt.

5.1. Ergebnisse und Diskussion

Aus der Umsetzung der Bromide Z-/E-64b mit Silbertetrafluoroborat und Silberhexafluoroantimonat in trockenem Dichlormethan und mit Silberacetat in TFE wurde nach bis zu viertägigem Rühren bei 120°C neben schwarzen Zersetzungsprodukten und Ausgangsprodukt in unverändertem Isomerenverhältnis keine gaschromatographisch erfaßbaren Produkte erhalten.
Ebenso wurde unter gleichen Bedingungen mit der stärkeren Lewis-Säure Zink(II)-chlorid in absolutem Dichlormethan nur die Edukte gefunden.

Dagegen reagierten die Bromide 64b mit Zinkchlorid in absolutem TFE bei 120°C innerhalb von 24 h vollständig ab unter ausschließlicher Bildung des Phenylethers 104 und o-Chlortoluol (105) im Verhältnis 1:4.

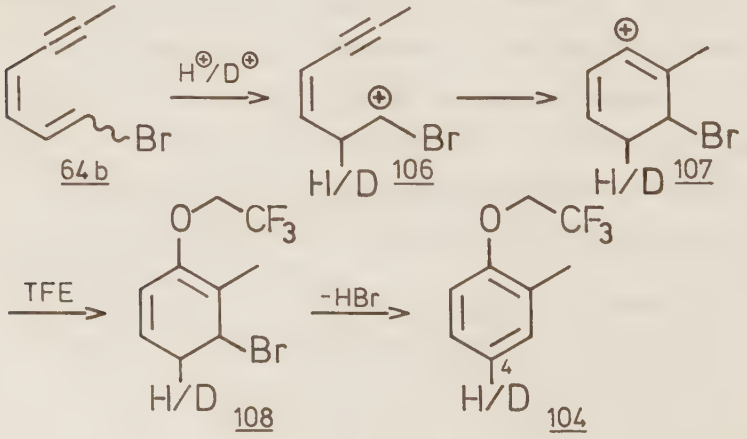
Schema 52:



64b 104 105

Obwohl die Produktverteilung zunächst eine Reaktion unter Bildung von Phenylkationen nach Schema 51 wahrscheinlich macht, spricht die hohe Reaktionsgeschwindigkeit im stark sauren protischen Medium im Vergleich zum Fehlen jeder Reaktion im aprotischen Dichlormethan und mit den schwächer sauren Silbersalzen für einen Additions-Eliminierungs-Mechanismus unter Beteiligung von aus Zinkchlorid und TFE gebildetem Chlorwasserstoff.
Die Solvolyse wurde daher in zu 50% deuteriertem TFE und in mit HCl gesättigtem TFE wiederholt.
Die GC/MS-Untersuchung der Solvolyseprodukte in deuteriertem TFE zeigte, daß der Phenylether 104 unter Deuteriuminkorporation, damit nach einem Additions-Eliminierungs-Mechanismus (z.B. Schema 53) und nicht über Phenylkationen 103 gebildet wurde.

Schema 53:

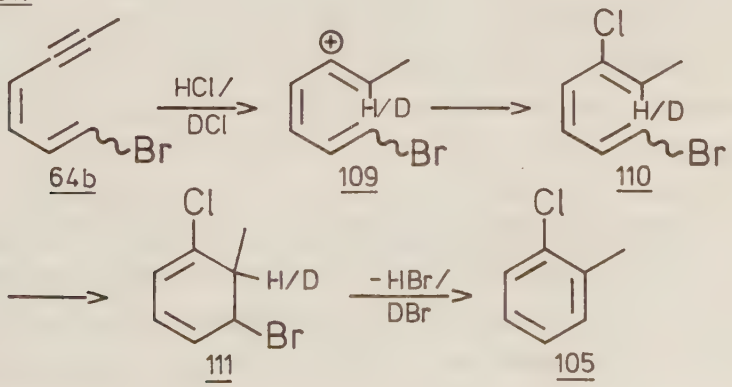


64b 106 107 108 104

Danach entsteht durch Addition eines Protons oder, in deuteriertem TFE, Deuterons im ersten Schritt das Kation 106, das unter Beteiligung der Dreifachbindung zu dem aus sterischen Gründen nicht stabilisierten[61] Cyclohexadienylkation 107 cyclisiert. Eine schnelle, unselektive Addition des zwar nur schwach nucleophilen, aber in der Solvathülle in hohem Überschuß vorliegenden Trifluorethanols an das hochreaktive Vinylkation 107 und anschließende Eliminierung von HBr/DBr erklärt die ausschließliche Bildung des Phenyltrifluorethylethers 104 nach diesem Mechanismus und damit unter teilweiser Deuteriuminkorporation in deuteriertem TFE.

Die Bildung von o-Chlortoluol erfolgte in deuteriertem TFE ohne Deuteriuminkorporation, doch ist, neben der Reaktion über Phenylkationen (Schema 51), auch hierfür ein (in Schema 54 skizzierter) Additions-Eliminierungs-Mechanismus vorstellbar: Addition von HCl (bzw. DCl) an die Dreifachbindung führt über die durch eine α-ständige Vinylgruppe stabilisierte Vinylkation-Zwischenstufe 109 zum Trien 110, das elektrocyclisch zum Cyclohexadien 111 umlagern kann. Bei der anschließenden Aromatisierung unter HBr-Abspaltung muß das im ersten Schritt addierte Proton bzw. Deuteron wieder eliminiert werden.

Schema 54:



Wie nach diesem Mechanismus zu erwarten, wurde o-Chlortoluol auch bei der Solvolyse von 64b in mit HCl gesättigtem TFE gefunden. Die endgültige Entscheidung zwischen einem Phenylkationen-Mechanismus nach Schema 51 und dem in Schema 54 aufgestellten Mechanismus erfordert jedoch weitere Untersuchungen.

6. Massenspektrometrische Untersuchungen

6.1. Meßmethoden

6.1.1. Untersuchung metastabiler Ionen

In der Ionisierungskammer eines Massenspektrometers werden durch Elektronenstoß-Ionisation (EI) Molekül- und Fragmentionen mit einem breiten Spektrum unterschiedlicher Anregungsenergien erzeugt, die entweder sofort weiter fragmentieren (instabile Ionen), unzersetzt zum Kollektor gelangen (stabile Ionen) oder außerhalb der Ionisierungskammer, auf dem Weg zum Kollektor, unimolekular fragmentieren (metastabile Ionen, MI).
Finden diese unimolekularen "metastabilen Zerfälle" in feldfreien Bereichen des Spektrometers statt, werden die entstehenden Fragmentionen durch das folgende Feld fokusiert und führen zum Auftreten "metastabiler Peaks" im Spektrum.

Bei der Dissoziation metastabiler Ionen kann überschüssige innere Energie teilweise in kinetische Energie der Fragmentionen umgewandelt werden. Durch die daraus resultierende Impuls-Unschärfe sind metastabile Peaks in der Regel deutlich verbreitert. Der Betrag der aus der Halbwertsbreite der

metastabilen Peaks bestimmbaren freigesetzten kinetischen Energie kann als Kriterium für Identität oder Nichtidentität der zerfallenden Ionen dienen[63,64].

Aus der Form der aus metastabilen Zerfällen resultierenden Signale können weitere Informationen gewonnen werden. Die Peaks einfacher, eindeutiger Zerfälle sind normalerweise gaußförmig. Nicht-gaußförmige, zusammengesetzte Peaks werden beispielsweise erhalten, wenn verschiedene, isomere Vorläuferionen unter Verlust eines gemeinsamen Neutralteilchens oder Vorläuferionen gleicher Struktur unter Bildung mehrerer isomerer Fragmentionen zerfallen[63,65].

6.1.2. Kollisionsaktivierte Massenspektrometrie

Läßt man Ionen hoher kinetischer Energie mit neutralen Atomen oder Molekülen kollidieren, so wird ein Teil der Translationsenergie umgewandelt in Anregungsenergie der Ionen, die zur Fragmentierung führen kann. Das als Gesamtheit aller derart entstandenen Fragmente erhaltene Stoßaktivierungsspektrum ("collision activated (CA)" MS) ist unabhängig von der Energieverteilung in den untersuchten Ionen vor dem Stoß, spiegelt also direkt deren Struktur wider: aus einer Identität der CA-Spektren zweier Ionen kann damit auf Strukturidentität geschlossen werden[40c,66].

CA-Spektren werden üblicherweise in doppelt fokusierenden Massenspektrometern aufgenommen, bei denen auf die Ionenquelle zuerst der magnetische und dann der elektrische Sektor folgt (umgekehrte Nier-Johnson-Geometrie, s. Abbildung 14).

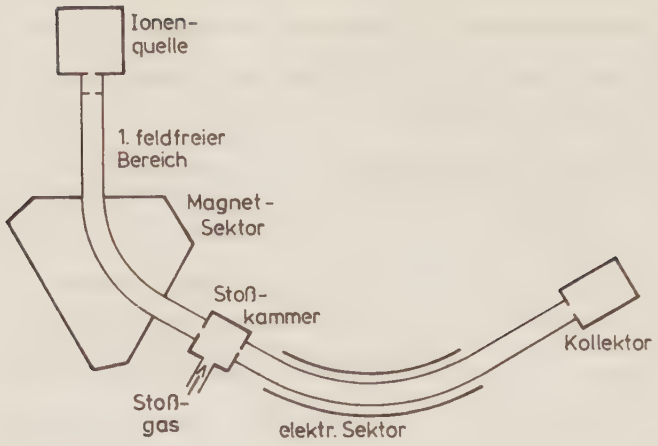


Abbildung 14: Schematischer Aufbau eines für die Aufnahme von CA-Spektren geeigneten Massenspektrometers[66)]

Aus der Vielzahl der in der Ionenquelle durch Elektronenstoß entstandenen und hoch beschleunigten Ionen werden die zu untersuchenden mittels Magnetsektor ausselektiert und treffen in der im feldfreien Raum zwischen Magnet- und elektrischem Sektor befindlichen Stoßkammer auf das neutrale Stoßgas. Die in der Folge entstehenden stoßinduzierten Fragmente werden durch Scannen des elektrischen Sektorpotentials analysiert.

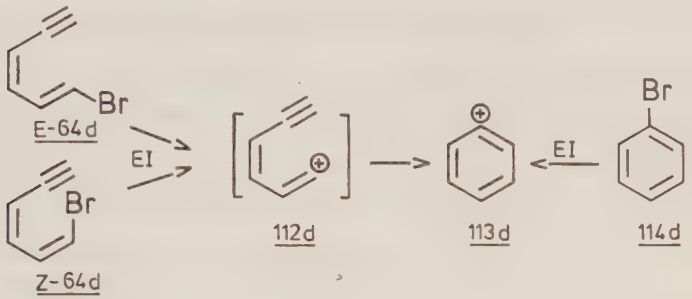
6.2. Ergebnisse und Diskussion*)

6.2.1. Untersuchung der Bromhexadienine 64d

Die Bromhexadienine 64d wurden als Gemisch der 1Z- und 1E-Isomere untersucht. Das stoßinduzierte Massenspektrum der daraus in der Ionisierungskammer durch Elektronenstoß (70 eV) gebildeten $C_6H_5^+$-Ionen 113d war in allen Einzelheiten identisch mit dem CA-Spektrum der $C_6H_5^+$-Ionen, die durch Brom-

Abspaltung aus den Molekülionen von Brombenzol 114d oder durch HBr-Abspaltung aus protoniertem Brombenzol (unter Bedingungen der chemischen Ionisation CI) gebildet wurden[67]. Da die Dehalogenierung von Brombenzol unter CI-Bedingungen direkt zum Phenylkation führt[38,39,44], muß aus der Identität der CA-Spektren geschlossen werden, daß 64d bei oder nach der Brom-Abspaltung, unabhängig von der Orientierung des Brom-Substituenten, unter Dreifachbindungsbeteiligung zum Phenylkation cyclisiert.

Schema 55:



Daß 64d erst nach der Brom-Abspaltung und nicht schon auf der Stufe der Molekülionen cyclisiert, zeigen folgende Befunde[67]:

a. die CA-Spektren der Molekülionen von 64d und 114d sind verschieden,

b. die beim metastabilen Zerfall der Molekülionen von 64d und 114d unter Brom-Abspaltung freiwerdende Energie ist jeweils verschieden, und

---

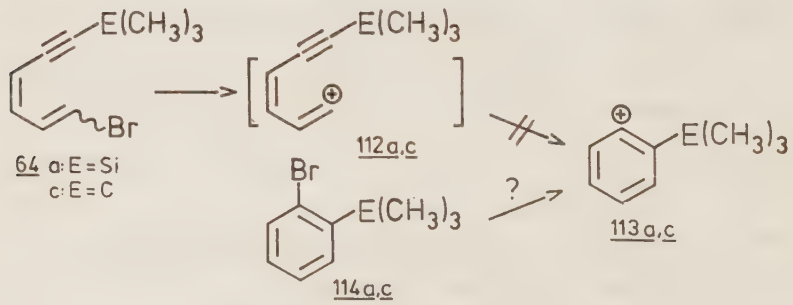
*) Die massenspektrometrischen Untersuchungen wurden am Institut für Organische Chemie der TU Berlin im Arbeitskreis von Prof. Dr. H. Schwarz an den Geräten Varian MAT 311A und VG ZAB-3F/HF durchgeführt.
Ich danke Prof. Schwarz für die Anregung zu diesen Experimenten und seine Unterstützung und Dr. G. Depke und Dr. Th. Weiske für die Durchführung und Auswertung der Messungen.

c. das Signal des metastabilen Zerfalls von 64d ist nicht gaußförmig (zwei isomere Vorläufer!), während das für den Zerfall von Brombenzol einer Gauß-Funktion (mit n = 1.8) genügt.

6.2.2. Untersuchung der trimethylsilyl- und tert.-butylsubstituierten Bromhexadienine 64a und 64c

Im Gegensatz zum unsubstituierten System ergaben die unter EI- und CI-Bedingungen durch Brom-Abspaltung aus den Molekülionen der silylierten Verbindungen 64a und 114a entstandenen Fragmentionen CA-Spektren, die voneinander vollkommen verschieden waren[67]. Eine Isomerisierung zu einer gemeinsamen Struktur ist damit ausgeschlossen. Nimmt man an, daß analog zum unsubstituierten System aus 114a das entsprechende silylierte Phenylkation 113a entsteht, so wäre damit eine Cyclisierung des offenkettigen, silylierten Dieninyl-Kations 112a unter Dreifachbindungsbeteiligung zum Phenylkation 113a ebenfalls ausgeschlossen.

Schema 56:



Um die Frage zu klären, ob die Dreifachbindungsbeteiligung durch einen elektronischen Einfluß des Silicium-Atoms behindert wird oder beispielsweise durch sterische Effekte, wurden die analogen tert.-butylsubstituier-

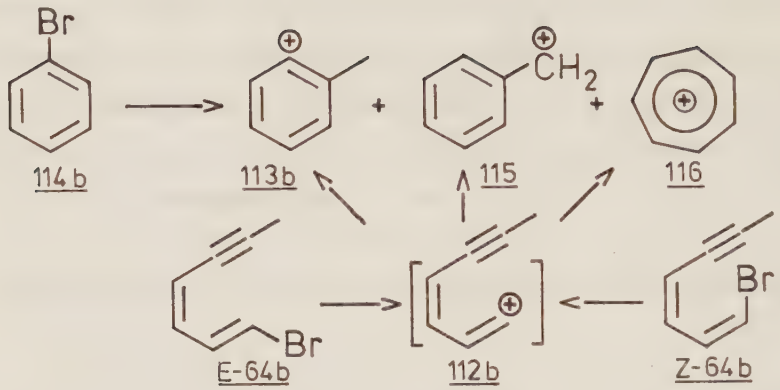
ten Bromide 64c und 114c untersucht.
Auch hier zeigten Unterschiede der CA-Spektren der durch Brom-Abspaltung entstandenen Fragmentionen von o-tert.-Butylbrombenzol 114c einerseits und den Dieninylbromiden Z- und E-64c andererseits, daß keine gemeinsame Struktur vorliegt.
Unter der gleichen Annahme wie oben (Phenylkation-Struktur 113c des aus tert.-Butylbrombenzol entstandenen Fragments) ist damit auch hier eine Cyclisierung des offenkettigen Fragmentions 112c zum Phenylkation 113c auszuschließen.

Die Behinderung der Dreifachbindungsbeteiligung dürfte damit nicht auf elektronische, sondern vielmehr auf sterische Einflüsse der großen Substituenten Trimethylsilyl bzw. tert.-Butyl zurückzuführen sein.

6.2.3. Untersuchung der Bromheptadiene 64b

Bromabspaltung aus den Molekülionen von 64b führt zu $C_7H_7^+$-Ionen.
Die zur Struktur von aus Halogentoluolen erzeugten $C_7H_7^+$-Fragmenten publizierten Arbeiten wurden bereits in Kap. 1.4.4. kurz zusammengefaßt.
In Übereinstimmung damit ergaben unsere Untersuchungen ein nicht gaußförmiges Signal für den im zweiten feldfreien Bereich des Spektrometers (zwischen Magnet- und elektrischem Sektor) stattfindenden metastabilen Zerfall der o-Bromtoluol-Molekülionen 114b zu $C_7H_7^+$-Fragmenten. Die Bromabspaltung aus unter EI-Bedingungen erzeugten Bromtoluol-Kationen führte demnach auch hier nicht nur zu o-Tolyl-Kationen 113b, sondern zu einer Mischung verschiedener isomerer Strukturen, vermutlich Tolyl-, Benzyl- und Tropylium-Ionen 113b, 115 und 116.

Schema 57:



Ebenso wurde beim metastabilen Zerfall der aus den (getrennt untersuchten) Bromheptadieninen E-64b und Z-64b erzeugten Molekülionen jeweils nicht-gaußförmige $[M]^+ \rightarrow [M - Br]^+$ -Übergangssignale erhalten. Auch hier erfolgte also die Bromabspaltung unter Bildung verschiedener isomerer Fragmentionen. Die (untereinander identischen) CA-Spektren der $C_7H_7^+$-Fragmente der isomeren Dieninylbromide E-/Z-64b waren zwar nahezu identisch mit denen der entsprechenden, aus o-Bromtoluol (und Benzylbromid!) erhaltenen Ionen. Unterschiede in den relativen Intensitäten der Signale im auch für die Unterscheidung von Benzyl-, Tolyl- und Tropyliumionen signifikanten Bereich[42,44] von m/e = 74 - 77 zeigten aber, daß zumindest die Mengenverhältnisse der gebildeten isomeren Ionen differierten.

Die Frage, ob überhaupt und in welchem Ausmaß die acyclischen Dieninyl-Kationen auch zu o-Tolyl-Kationen umlagern, kann damit anhand der vorliegenden Ergebnisse aufgrund der uneinheitlichen Reaktionen der Referenzionen wie der zu untersuchenden Ionen nicht beantwortet werden.

7. Zusammenfassung

Die Darstellung der in 4-Stellung unsubstituierten, an der Dreifachbindung trimethylsilyl- bzw. methylsubstituierten Triflate 63a,b (S. 28) sowie der an der Dreifachbindung trimethylsilyl-, methyl- und tert.-butylsubstituierten bzw. unsubstituierten Dieninylbromide 64a-d (S. 28) erforderte die Ausarbeitung stereospezifischer Synthesen der Z-Alkeninole 61a,b und 70a-c. Die Einführung der Z-Doppelbindung gelang durch Hydroborierung/Protolyse der Iodalkinole 77a,b zu den Z-Iodalkenolen 76a,b. Die Z-Iodalkenole wurden unter Pd^0/Cu^I-Katalyse mit den entsprechenden terminalen Acetylenen verknüpft zu den gewünschten Z-Alkeninolen 61a,b und 70a-c (S. 40).

Die Synthese des silylierten Z-Penteninols 70a war außerdem möglich durch oxidative Koppelung von Trimethylsilylacetylen mit Propargylalkohol zum silylierten Pentadiinol 71 und selektive, partielle Hydrierung des Diinols über Lindlar-Katalysator zu 70a (S. 31).

Am Beispiel des Austauschs der Trimethylsilyl- gegen eine Methylgruppe über THP-geschützte Zwischenstufen konnte gezeigt werden, daß, ausgehend vom silylierten Penteninol 70a, prinzipiell beliebige Reste an der Dreifachbindung eingeführt werden können. Die Koppelung der Vinyliodide mit terminalen Acetylenen erwies sich jedoch insgesamt als die besser geeignete und universellere Methode (S. 41).

Nach Oxidation von 61a,b mit Pyridiniumchlorochromat zu den Ketonen 62a,b wurden diese mit Tf_2O in Gegenwart einer Pufferbase in die Triflate 63a,b überführt (S. 53).
Die Triflatisierung des an der Dreifachbindung methylsubstituierten Ketons 62b mit TEA als enolisierende Base führte zu einem Gemisch von 1Z- und 1E-

Triflat (Z- bzw. E-63b). Die beiden Isomere konnten vollständig getrennt und spektroskopisch charakterisiert werden (S. 54).
Die Triflatisierung des silylierten Ketons 63a in Gegenwart von TEA ergab ein Gemisch von 4 isomeren Triflaten, aus dem nur das 1Z-Isomere Z-63a vollständig abgetrennt und charakterisiert werden konnte. Das 1E-Isomere E-63a konnte säulenchromatographisch auf 80% angereichert werden und wurde in dieser Mischung, zusammen mit Resten der beiden mitentstandenen, vermutlich 3E-Isomeren eingesetzt (S. 54).

Die Solvolyse der Triflate 63a,b in Trifluorethanol zeigte insgesamt das gleiche Verhalten wie die der früher untersuchten, in 4-Stellung methylsubstituierten Triflate 36:
bei der Solvolyse von E-63b in TFE entstand überwiegend der nach einer über ein Phenylkation verlaufenden Umlagerung zu erwartende Phenylether 87b, während aus Z-63b vorwiegend der über einen Additions-Eliminierungs-Mechanismus gebildete Benzylether 89b erhalten wurde (S. 63).
Die silylierten Triflate 63a ergaben, wie auch schon die analogen, 4-methylsubstituierten, ausschließlich desilylierte Produkte bei ansonsten gleicher Tendenz bezüglich der Abhängigkeit der Produktverteilung von der Stereochemie. Eine Aussage über eine Stabilisierung der Phenylkation-Zwischenstufe durch eine o-ständige Trimethylsilylgruppe ist daher auch hier nicht möglich (S. 64).
Der Einfluß der Methylgruppe in 4-Stellung der Triflate ist insgesamt als gering anzusehen.

Zur Darstellung der Dieninylbromide 64a-c wurden die Alkeninole 70a-c mit BPCC zu den Aldehyden 68a-c oxidiert (S. 46) und diese mit Dibrommethyllithium zu den Dibromalkeninolen 69a-c umgesetzt (S. 47). Durch reduktive

Eliminierung mit Zink und Eisessig wurden daraus die Bromide 64a-c als 1:1-Gemische der 1Z-/1E-Isomere erhalten, aus den silylierten 64a durch Desilylierung die unsubstituierten 64d (S. 49). Die Bromide 64a-c wurden in ihre Isomere getrennt und spektoskopisch charakterisiert (S. 50), 64d wurde als Isomerengemisch eingesetzt.

Durch kollisionsaktivierte Massenspektrometrie und die Analyse metastabiler Fragmentierungen wurde untersucht, ob im Massenspektrometer die unter EI-Bedingungen durch Bromabspaltung aus den Molekülionen entstehenden Ionen, analog zur Reaktion in kondensierter Phase, zu Phenylkationen cyclisieren (S. 72). Vergleiche der jeweils ausgehend von den offenkettigen und den Brombenzolen erhaltenen CAMS-Spektren der M-Br-Fragmentionen ergaben nur für das unsubstituierte System (64d bzw. Brombenzol) völlige Übereinstimmung und damit den Nachweis einer Umlagerung unter Dreifachbindungsbeteiligung zum Phenylkation (S. 73). Unter der Annahme, daß aus o-Brom-tert.-butylbenzol und o-Bromtrimethylsilylbenzol unter EI-Bedingungen die entsprechenden Phenylkationen entstehen, ist damit eine analoge Cyclisierung der Dieninylbromide 64a und 64c ausgeschlossen (S. 74).
Bei den methylsubstituierten Bromiden 64b ist anhand der vorliegenden Ergebnisse keine Aussage über eine Cyclisierung zum o-Tolylkation möglich, da (a.) nach MI-Untersuchungen keine einheitliche Reaktion stattfindet, sondern M-Br-Ionen in unterschiedlichen isomeren Strukturen vorliegen, und (b.) auch das als Vergleichssystem untersuchte o-Bromtoluol verschiedene $C_7H_7^+$-Ionen, vermutlich Benzyl-, Tolyl-, und Tropylium-Ionen, ergab (S. 75).

Versuche, die methylsubstituierten Bromide 64b durch Reaktion mit Lewissäuren zu Phenylkationen umzulagern, ergaben entweder keine oder keine über Phenylkationen verlaufende Reaktion (S. 66).

8. Experimenteller Teil

8.1. Vorbemerkungen

Alle Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert.
Für die analytischen Arbeiten und präparative Chromatographie geringer Probemengen wurden folgende Geräte verwendet:

Analytische Gaschromatographie

Carlo Erba FTV 2150, umgerüstet für Kapillar-GC, mit Splitsystem, FID.
Hewlett-Packard 5720 A, umgerüstet für Kapillar-GC, mit Gerstel-Splitsystem, FID.

Trennkapillaren: Duranglas-WCOT, Innendurchmesser 0.3 mm, Länge 15 - 25 m.
Trennphasen: SE 30, SE 52, UCC W 982, Carbowax 20M
Trägergas: Stickstoff

Quantitative Auswertung mit Hilfe der Integratoren 3385 A und 3390 A von Hewlett-Packard; die Werte sind unkorrigiert in bezug auf ihrer Responsfaktoren.

Präparative Gaschromatographie

Hewlett-Packard 5720 A mit WLD.
Hewlett-Packard 5720 A mit Split, FID

Säulen: gepackte Stahlsäulen, Innendurchmesser 4 mm, Länge 2 m
Trennphase: UCC W 982
Trägergas: Helium, Stickstoff

HPLC

Pumpe: Beckman 110 A

Detektor: Shimadzu SPD 2 A

Analytische Säulen: Stahlsäulen, Länge 250 mm, Innendurchmesser 4.6 mm, gepackt mit Shandon Hypersil 5 µ und Hypersil ODS 5 µ.

Präparative Säule: Stahlsäule, Länge 250 mm, Innendurchmesser 20 mm, gepackt mit Shandon Hypersil 5 µ.

Kapillar-Gaschromatographie/Massenspektroskopie-Kopplung

Carlo-Erba FTV 2900, gekoppelt mit Varian MAT 1125

Massenspektroskopie

Varian MAT 711

IR- Spektroskopie

Philips Pye Unicam SP 1000

Perkin Elmer 398 IR Spectrophotometer

Flüssigkeiten wurden als Film zwischen NaCl-Platten, Feststoffe als KBr-Preßlinge vermessen.

Angabe der Bandenintensitäten: w = schwach, m = mittel, s = stark

^{1}H-NMR-Spektroskopie

Varian EM 360 (60 MHz), Bruker WP 80 (80 MHz), Bruker WH 90 (90 MHz), Bruker HFX 90 (90 MHz), Bruker WH 400 (400 MHz).

Innerer Standard: $CHCl_3$

Die Angabe der Daten erfolgt in der Regel in der Reihenfolge:

- chemische Verschiebung (ppm, bezogen auf TMS),
- Multiplizität des Signals (s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett),
- Anzahl der integrierenden Protonen,
- Zuordnung,
- ggfs. Kopplungskonstanten.

^{13}C-NMR-Spektroskopie

Bruker WP 80 (20 MHz), Bruker WH 90 (22.5 MHz), Bruker WH 400 (100 MHz)

Innerer Standard: $CDCl_3$

Die Angabe der Daten erfolgt in der Reihenfolge:

- chemische Verschiebung (ppm, bezogen auf TMS),
- Zuordnung,
- ggfs. Kopplungskonstanten.

Nicht gesondert erwähnte Ausgangsverbindungen wurden von den Firmen EGA, Janssen, Fluka, Aldrich und Merck, Trifluormethansulfonsäure von der 3M Company, Propin von der Firma L'Air Liquide bezogen.

Nach Literaturvorschriften wurden außerdem folgende Ausgangsverbindungen und Reagentien hergestellt:

Pent-4-in-2-ol[68], 2-Brom-tert.-butylbenzol[69], Pyridiniumchlorochromat[70], Bipyridiniumchlorochromat[60], Trifluormethansulfonsäureanhydrid[71], 2,6-Di-tert.-butyl-methylpyridin[72], Trimethylsilylacetylen[73], tert.-Butylacetylen[74].

8.2. Synthesen der Ausgangsverbindungen

8.2.1. Synthese der Diinole 71 und 75

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Katalysator:

Zu einer Lösung von 0.5 ml TMEDA in 20 ml Aceton gibt man 1 g (frisch bereitetes, weißes) CuCl; die entstehende blaugrüne Suspension wird vom CuCl-Überschuß dekantiert.

Koppelung:

In einem 250 ml DRK mit Gaseinleitungrohr, Magnetrührer und auf -25°C gekühltem Rückflußkühler mit Blasenzähler löst man das Alkinol und Trimethylsilylacetylen in Aceton, gibt den frisch bereiteten Katalysator hinzu und leitet Luft ein.

Nach beendeter Reaktion (einige Stunden, GC-Kontrolle!) versetzt man die Mischung mit 300 ml 2n Schwefelsäure und extrahiert dreimal mit je 150 ml Petrolether (30-50). Die vereinigten organischen Phasen trocknet man über $MgSO_4$ und zieht das Lösungsmittel am Rotverdampfer ab.

Vom Rückstand wird Bis(trimethylsilyl)butadiin (weißer Feststoff) säulenchromatographisch an Kieselgel abgetrennt, wobei das Butadiin zuerst mit Petrolether (30-50), dann das Produkt mit CH_2Cl_2 eluiert wird.
Durch Destillation erhält man die Diinole als farblose Flüssigkeiten, die im Tiefkühlschrank fest werden.

8.2.1.1. 5-Trimethylsilylpenta-2,4-diin-1-ol (71)

Ansatz:

10 g (178.6 mmol) Propargylalkohol in 150 ml Aceton

53 g (550 mmol) Trimethylsilylacetylen (74a)

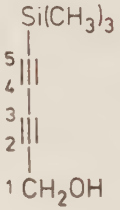
20 ml Katalysator-Lösung

Ausbeute: 16.2 g (60% d.Th.)

Kp. (10^{-2} Torr, 1.33 pa): 55°C

IR, Film, (cm^{-1}):

755 (m), 850 (s), 1240 (m, $Si(CH_3)_3$); 1010 (m, C-O); 2100 (m, C≡C); 2950 (m, C-H); 3320 (m, breit, O-H)



^{1}H-NMR, 90 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

0.14 (s, 9H, $Si(CH_3)_3$);

3.0 (s, 1H, OH); 4.26 (s, 2H, 1)

^{13}C-NMR, 20 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

0.6 ($Si(CH_3)_3$); 51.0 (1); 70.3, 75.7, 87.2, 87.3 (2-5)

Massenspektrum, m/e (%):

152 (M^+, 22); 137 ($M-CH_3$, 100); 109 (20); 75 (55); 73 ($Si(CH_3)_3$, 5)

Elementaranalyse: ber.: C 63.07 H 7.96

gef.: C 63.37 H 8.27

8.2.1.2. 7-Trimethylsilylhepta-4,6-diin-2-ol (75)

Ansatz:

9 g (107 mmol) Pent-4-in-2-ol in 150 ml Aceton

22 g (220 mmol) Trimethylsilylacetylen

20 ml Katalysator-Lösung

Reaktionszeit ca. 4 h

Ausbeute: 9.8 g (50% d.Th.)

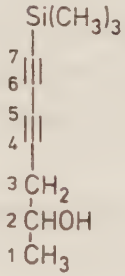
Kp. ($5\ 10^{-3}$ Torr, 0.7 pa): $55^{o}C$

IR, Film, (cm^{-1}):

760, 860, 1250 (s, $Si(CH_3)_3$); 1090, 1120 (s, C-O); 2120, 2240 (s, C≡C); 2920, 2970 (s, C-H); 3380 (s, breit, O-H)

^{1}H-NMR, 90 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

0.16 (s, 9H, $Si(CH_3)_3$); 1.24 (d, 3H, 1); 1.96 (d, 1H, OH); 2.42 (d, 2H, 3); 3.96 (m, 1H, 2)



^{13}C-NMR, 20 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

0.5 ($Si(CH_3)_3$); 22.3 (1); 29.6 (3); 66.1 (2); 67.5, 76.2, 83.7, 88.1 (4-7)

Massenspektrum, m/e (%):

180 (M^+, 1); 165 ($M-CH_3$, 8); 136 (43), 121 (25); 75 (20); 73 ($Si(CH_3)_3$, 100)

Elementaranalyse: ber.: C 66.59 H 8.89

gef.: C 65.42 H 9.35

8.2.2. Hydrierung der Diinole

Z-5-Trimethylsilylpent-2-en-4-in-1-ol (71)

In einer Standard-Hydrierapparatur (Normaldruck) hydriert man eine Suspension von 0.8 g des Lindlar-Katalysators (5% Pd auf Calciumcarbonat, vergif-

tet mit Blei) in 300 ml n-Hexan bis zur Sättigung vor und spritzt zu dieser Suspension 12 g (78.8 mmol) Trimethylsilylpentadiinol 71 durch ein Septum zu. Die Hydrierung wird gaschromatographisch verfolgt.

Nach beendeter Reaktion entfernt man den Katalysator durch Filtration und destilliert das Lösungsmittel am Rotverdampfer ab.
Das so erhaltene farblose Alkeninol enthält ca. 10% Nebenprodukte, vor allem E-Isomeres; diese Mischung wird direkt zur weiteren Reaktion eingesetzt. Spektroskopische Charakterisierung: vgl. Kap. 8.2.5.

Z-7-Trimethylsilylhept-4-en-6-in-2-ol (75)

Die Hydrierung von 3 g (16.6 mmol) Heptadiinol 75 erfolgt analog der des Pentadiinols 71 unter Zusatz von 1 ml Chinolin.
Das Produktgemisch enthält bis zu 40% Nebenprodukte (vgl. Theoret. Teil).

8.2.3. Synthese der Iodalkinole 77

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

In einem 2000 ml DRK mit kalibriertem Tropftrichter wird unter Wasserausschluß (Stickstoffschutz) bei -78°C das Alkinol in abs. THF vorgelegt und unter starkem Rühren langsam eine 1.55 molare Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan zugetropft. Die entstehende weiße Suspension wird 20 min bei gleicher Temperatur gerührt, anschließend wird bei gegenströmendem Stickstoff Iod (in Festsubstanz) portionsweise unter Rühren zugegeben, das Kühlbad entfernt und bis zum Erreichen von Raumtemperatur weiter gerührt. Man schüttet den ganzen Ansatz in 500 ml Wasser und gibt 500 ml Ether und so viel Salzsäure dazu, daß sich der Niederschlag vollständig löst. Die wässrige Phase wird abgetrennt, die organische Phase zweimal mit je 200 ml

Na_2SO_3-Lösung gewaschen, mit $NaHCO_3$-Lösung neutralisiert und das Lösungsmittel am Rotverdampfer abgezogen.

Die vereinigten wässrigen Phasen werden mit 200 ml Ether extrahiert, das Rohprodukt in dieser Etherphase aufgenommen, mit Ether auf 500 ml verdünnt, die Lösung über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotverdampfer abgezogen.

Das gelbe Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Kieselgel/CH_2Cl_2) an einer kurzen, dicken Säule vorgereinigt und anschließend im Vakuum destilliert bzw. sublimiert (Iodpropinol).

8.2.3.1. Iodpropinol (77a)

Ansatz:

15 g (268 mmol) Propinol in 1000 ml THF

345 ml (550 mmol) n-Butyllithium-Lösung

68.6 g (270 mmol) Iod

Das grob gesäulte Rohprodukt kann im Ölpumpenvakuum bei 50 - 60°C aus der Schmelze sublimiert werden

Ausbeute: 39 g (80% d.Th.)

Fp. 41-42°C

IR, Film, (cm^{-1}):

960 (s); 1030 (s, C-O); 2190 (s, C≡C); 2850, 2900 (m, C-H); 3350 (s, breit, O-H)

^{1}H-NMR, 60 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

2.05 (s, 1H, OH);

4.4 (s, 2H, CH_2)

$I\text{-}C{\equiv}C\text{-}CH_2OH$

^{13}C-NMR, 20 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

3.9 (I-C); 51.9 (CH_2); 92.1 (C-CH_2)

Massenspektrum, m/e (%):

182 (M^+, 100); 181 (13); 165 (M-OH, 16); 127 (24); 55 (M-I, 36); 54 (30)

Elementaranalyse: ber.: C 20.31 H 1.67

gef.: C 19.71 H 1.60

8.2.3.2. 5-Iodpent-4-in-2-ol (77b)

Ansatz:

13 g (155 mmol) Pentinol in 600 ml THF

205 ml (315 mmol) n-Butyllithium-Lösung

40 g (155 mmol) Iod

Ausbeute: 26 g (80% d.Th.)

Kp. (10^{-3} Torr, 0.1 pa): 30°C

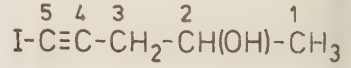
IR, Film, (cm^{-1}):

935 (s); 1060, 1080, 1110 (s); 2180 (w, C≡C); 2900, 2920, 2960 (s, C-H); 3360 (s, breit, O-H)

^{1}H-NMR, 90 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

1.15 (d, 3H, 1); 2.42 (d, 2H, 3);

2.93 (d, 1H, OH); 3.6-4.0 (m, 1H, 2)



^{13}C-NMR, 20 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

3.5 (5); 22.0 (1); 30.7 (3),; 66.0 (2); 90.9 (4)

Massenspektrum, m/e (%):

210 (M^+, 5); 195 (M-CH_3, 0.5); 166 (100); 127 (I^+, 3)

8.2.3.3. 4-Iodbut-3-in-1-ol (77c)

Ansatz:

25 g (357 mmol) Butinol in 800 ml THF

500 ml (775 mmol) n-Butyllithium-Lösung

91.5 g (360 mmol) Iod

Ausbeute: 39.5 g (57% d.Th.)

Kp. (1.5 10^{-2} Torr, 2 pa): 60°C

IR, Film, (cm^{-1}):

850 (m); 1035, 1050 (s, C-O); 2195 (ww, C≡C); 2895, 2950 (s, C-H); 3350 (s, breit, O-H)

^{1}H-NMR, 90 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

2.6 (t, 2H, 2);

3.7 (t, 2H, 1)

^{13}C-NMR, 20 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

4.0 (4); 24.7 (2); 60.6 (1); 91.2 (3)

Massenspektrum, m/e (%):

196 (M^+, 100); 166 (63); 165 (18); 127 (I^+, 11); 69 (M-I, 3); 68 (3); 52 (7); 51 (11)

Elementaranalyse: ber.: C 24.49 H 2.58 I 64.79

gef.: C 24.08 H 2.97 I 62.03

8.2.4. Synthese der Z-Iodalkenole 76

Allgemeine Arbeitsvorschrift

In einem 250 ml Zweihalskolben mit Stickstoffansatz, RückfluBkühler, Blasenzähler und Septum tropft man zu einer bei 0°C unter Wasserausschluß (Stickstoffatmosphäre) magnetisch gerührten 2-molaren Lösung von Boran-Dimethylsulfid-Komplex in THF mittels einer Injektionsspritze 2-Methylbut--2-en und läßt anschließend 2 h bei 0°C rühren.
Zu dieser Lösung gibt man unter Stickstoffschutz das Iodalkinol 77 in Substanz (mittels Spritze bzw. portionsweise als Feststoff) so schnell zu, wie es die Gasentwicklung erlaubt.
Man läßt 5 h bei Raumtemperatur rühren, gibt zu dieser Lösung vorsichtig tropfenweise 30 ml Eisessig und rührt weiter über Nacht.

Zur Neutralisation der Essigsäure versetzt man die Lösung mit 20 g NaOH, gelöst in 100 ml Wasser und destilliert aus dem ganzen Gemisch am Rotverdampfer Dimetylsulfid und den größten Teil des THF ab.
Die eingeengte Mischung nimmt man in 300 ml THF auf, gibt 10 g NaOH, gelöst in 100 ml Wasser zu und läßt unter Kühlung im Eiswasserbad und kräftigem Rühren langsam 60 ml 30%ige H_2O_2-Lösung zutropfen.
Man rührt 3 h bei Raumtemperatur, trennt (nach negativem Peroxid-Test!) die organische Phase ab, extrahiert die wäßrige Phase dreimal mit je 150 ml Ether, destilliert am Rotverdampfer von der (nassen) THF-Phase das Lösungsmittel und den größten Teil des Isopentanols ab und nimmt den Rückstand in den Etherphasen auf.

Nach Trocknen über $MgSO_4$ zieht man das Lösungsmittel am Rotverdampfer ab und destilliert im Vakuum.

8.2.4.1. Z-3-Iodpropenol (76a)

Ansatz:

20 g (110 mmol) Iodpropinol (77a)

115 ml (230 mmol) 2m Boran-Dimethylsulfid-Komplex-Lösung

32.3 g (460 mmol) 2-Methylbut-2-en

Ausbeute: 17 g (85% d.Th.)

Kp. (10^{-2} Torr, 1.3 pa): 40°C

IR, Film, (cm^{-1}):

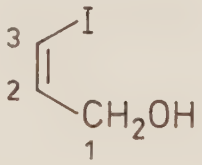
1010, 1040 (s, C-O); 1280 (s); 1605 (m, C=C); 2870, 2920 (m, C-H);
3060 (w, =C-H); 3330 (s, breit, O-H)

^{1}H-NMR, 400 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

3.49 (s, 1H, OH); ^3J(H-1, H-2)= 5.7 Hz;
4.135 (d, 2H, 1); ^4J(H-1, H-3)= 1.6 Hz;
6.28 (dt, 1H, 3); ^3J(H-2, H-3)= 7.7 Hz;
6.40 (dt, 1H, 2)

^{13}C-NMR, 20 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

65.3 (1); 82.3 (3); 139.8 (2)



Massenspektrum, m/e (%):

184 (M^+, 76); 167 (M-OH, 3); 128 (HI^+, 17); 127 (I^+, 23);
57 (M-I, 100); 31 (62); 29 (63)

8.2.4.2. Z-5-Iodpent-4-en-2-ol (76b)

Ansatz:

20 g (95 mmol) Iodpentinol 77b

100 ml (200 mmol) 2m Boran-Dimethylsulfid-Komplex-Lösung

28 g (400 mmol) 2-Methylbut-2-en

Ausbeute: 17 g (85% d.Th.), farblose Flüssigkeit

Kp. (10^{-2} Torr, 1.3 pa): 45°C

IR, Film, (cm^{-1}):

1080, 1120, 1260, 1305 (s); 1605 (m, C=C); 2900, 2920, 2960 (s, C-H); 3060 (w, =C-H), 3350 (s, breit, O-H)

^{1}H-NMR, 400 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

1.189 (d, 3H, 1); ^3J(H-4, H-5) = 7.5 Hz;

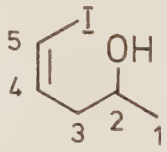
2.1 (d, 1H, OH); ^3J(H-3, H-4) = 6.6 Hz;

2.273 (dt, 2H, 3); ^4J(H-3, H-5) = 1.2 Hz;

3.895-3.942 (m, 1H, 2);

6.250 (dt, 1H, 4);

6.302 (dt, 1H, 5)



^{13}C-NMR, 20 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

23.0 (1); 43.9 (3); 66.6 (2); 84.6 (5); 137.5 (4)

Massenspektrum, m/e (%):

212 (M^+, 10); 168 (75); 128 (HI^+, 3); 127 (I^+, 2); 45 (100); 41 (46)

Elementaranalyse: ber.: C 28.57 H 3.37 I 60.48

gef.: C 27.65 H 3.88 I 59.96

8.2.4.3. Z-4-Iodbut-3-en-1-ol (76c)

Ansatz:

19 g (97 mmol) Iodbutinol 77

100 ml (200 mmol) 2m Boran-Dimethylsulfid-Komplex-Lösung

28 g (400 mmol) 2-Methylbut-2-en

Ausbeute: 16.5 g (85% d.Th.)

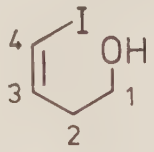
Kp. (2.5 10^{-2} Torr, 3.3 pa): 56°C

IR, Film, (cm^{-1}):

1045 (s, C-O); 1285 (s); 1610 (m, C=C); 2880, 2940 (s, C-H);
3065 (w, =C-H); 3330 (s, breit, O-H)

^{1}H-NMR, 60 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

2.4 (m, 2H, 2);
2.75 (s, 1H, OH);
3.65 (t, 2H, 1);
6.0-6.4 (m, 2H, 3, 4)



^{13}C-NMR, 20 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

37.4 (2); 59.7 (1); 84.4 (4); 137.1 (3)

Massenspektrum, m/e (%):

198 (M^+, 66); 168 (62); 167 (25); 128 (HI^+, 8); 127 (I^+, 12);
71 (M-I, 100); 53 (19)

Elementaranalyse: ber.: C 24.26 H 3.54 I 64.14

gef.: C 24.77 H 3.70 I 64.24

8.2.5. Synthese der Z-Alkeninole durch Z-Vinyliodid-Acetylen-Koppelung

Allgemeine Arbeitsvorschrift

a. mit Trimethylsilylacetylen bzw. tert.-Butylacetylen

Zu einer unter Wasserausschluß (Stickstoffschutz) magnetisch gerührten Lösung von Iodalkenol 76 und Alkin 74 in DEA gibt man bei Raumtemperatur zuerst Bis(triphenylphosphin)palladium(II)-chlorid und etwa 10 min später Kupfer(I)-iodid.

Nach beendeter Reaktion (2 bis 10 h, unter anfangs leichter Erwärmung; GC-Kontrolle!) destilliert man aus dem entstandenen 2-Phasen-Gemisch DEA am Rotverdampfer ab, nimmt den Rückstand in Ether und so viel verdünnter Salzsäure auf, daß sich der Niederschlag gerade löst, wäscht die Etherphase dreimal mit Wasser, trocknet über $MgSO_4$, zieht den Ether am Rotverdampfer ab und reinigt den Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel/CH_2Cl_2) und z.T. durch anschließende Destillation.

Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich jeweils auf das chromatographierte, i.a. noch leicht gelbliche, aber gaschromatographisch reine Produkt, die destillierten Alkeninole sind farblose Flüssigkeiten.

b. mit Propin

In einen 250 ml Zweihalskolben mit Stickstoffansatz kondensiert man unter Wasserausschluß (Stickstoffschutz) bei $-80^{\circ}C$ Propin ein, destilliert dazu bei gleicher Temperatur Diethylamin, gibt das Iodalkenol und den Palladiumkatalysator hinzu, versieht den Kolben mit einem auf $-80^{\circ}C$ gekühlten Rückflußkühler und entfernt das Kühlbad. Wenn Propin zu sieden beginnt, fügt man das Kupferiodid hinzu; das weitere Vorgehen entspricht dem unter a. beschriebenen.

8.2.5.1. Z-5-Trimethylsilylpent-2-en-4-in-1-ol (70a)

Ansatz:

18 g (98 mmol) Z-Iodpropenol 76a in 250 ml DEA

11 g (112 mmol) Trimethylsilylacetylen (74a)

700 mg (1 mmol) Bis(triphenylphosphin)palladium(II)-chlorid

380 mg (2 mmol) Kupfer(I)-iodid

Reaktionszeit: 2 h

Ausbeute: 13.7 g (90% d.Th.)

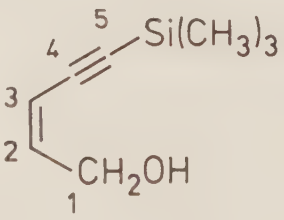
Kp. ($5\ 10^{-2}$ Torr, 0.7 pa): $55^{\circ}C$

IR, Film, (cm^{-1}):

760, 850, 1250 (s, $Si(CH_3)_3$); 1030 (m, C-O); 1610 (ww, C=C);
2150 (m, C≡C); 2900, 2960 (w, m, C-H); 3025 (w, =C-H);
3330 (s, breit, O-H)

^1H-NMR, 90 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

0.16 (s, 9H, $Si(CH_3)_3$); ^3J(H-2, H-3) = 11.2 Hz
2.17 (s, breit, 1H, OH);
4.36 (d, 2H, 1);
5.54 (dt, 1H, 3);
6.07 (dt, 2)



^{13}C-NMR, 20 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

0.3 (6); 60.4 (1); 100.4, 100.6 (4, 5); 109.9 (3); 42.8 (2)

Massenspektrum, m/e (%):

154 (M^+, 1); 139 (M-CH_3, 100); 121 (9); 111 (36); 99 (25);
73 ($Si(CH_3)_3$, 73); 61 (70)

8.2.5.2. Z-Hex-2-en-4-in-1-ol (70b)

Ansatz:

25 g (136 mmol) Z-Iodpropenol 76b

Propin im Überschuß, in 150 ml DEA (Variante b.)

400 mg (0.57 mmol) Bis(triphenylphosphin)palladium(II)-chlorid

450 mg (2.37 mmol) Kupfer(I)-iodid

Reaktionszeit: 4 h

Ausbeute: 10.5 g (80% d.Th.)

Kp. (14 Torr, 1850 pa): 85°C

IR, Film, (cm^{-1}):

1020, 1050 (s, C-O); 1620 (w, C=C); 2220 (m, C≡C); 2850-2980 (m, C-H); 3030 (w, =C-H); 3350 (s, breit, O-H)

^{1}H-NMR, 90 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

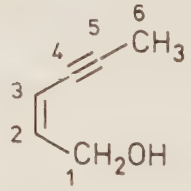
1.90 (d, 3H, 6); ^3J(H-2, H-3) = 10.5 Hz;

2.85 (s, 1H, OH); ^3J(H-1, H-2) = 6.25 Hz

4.27 (dd, 2H, 1);

5.45 (dm, 1H, 3);

5.97 (dt, 1H, 2)



^{13}C-NMR, 20 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

3.8 (6); 59.9 (1); 75.2, 91.4 (4, 5); 110.2 (3); 129.9 (2)

Massenspektrum, m/e (%):

96 (M^+, 8); 95 (29); 91 (M-CH_3, 100); 77 (12); 67 (24); 65 (16); 53 (22); 41 (43); 39 (38)

Elementaranalyse: ber.: C 74.95 H 8.4

gef.: C 75.08 H 10.4

8.2.5.3. Z-5-tert.-Butylpent-2-en-4-in-1-ol (70c)

Ansatz:

14.8 g (80 mmol) Z-Iodpropenol 76a in 200 ml DEA

7.8 g (95 mmol) tert.-Butylacetylen

400 mg (0.57 mmol) Bis(triphenylphosphin)palladium(II)-chlorid

300 mg (1.6 mmol) Kupfer(I)-iodid

Reaktionszeit: 6 h

Ausbeute: 10.4 g (94% d.Th.)

IR, Film, (cm^{-1}):

1015, 1035 (s, C-O); 1620 (m, C=C); 2220 (m, C≡C); 2870-2970 (s, C-H); 3040 (w, =C-H); 3340 (s, breit, O-H)

^{1}H-NMR, 90 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

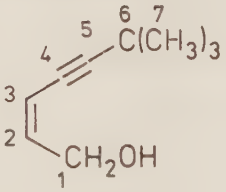
1.21 (s, 9H, $C(CH_3)_3$); ^3J(H-2, H-3) = 10.8 Hz;

2.15 (s, 1H, breit, OH); ^4J(H-1, H-3) = 1.3 Hz;

4.33 (d, 2H, 1); ^2J(H-1, H-2) = 6.2 Hz

5.51 (dt, 1H, 3);

5.94 (dt, 1H, 2);



^{13}C-NMR, 20 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

27.4 ($\underline{C}(CH_3)_3$); 30.8 ($\underline{C}H_3$);

60.4 (1); 74.7 (4); 104.3 (5); 110.4 (3); 139.8 (2)

Massenspektrum, m/e (%):

138 (M^+, 3); 123 ($M-CH_3$, 100, 109 (22); 95 (43); 91 (24); 81 (22); 79 (34); 77 (37); 67 (46); 55 (37); 41 (52)

Elementaranalyse: ber.: C 78.15 H 10.23

gef.: C 77.04 H 10.80

8.2.5.4. Z-7-Trimethylsilylhept-4-en-6-in-2-ol (61a)

Ansatz:

16 g (75.5 mmol) Z-Iodpentenol 76b in 150 ml DEA

8 g (80 mmol) Trimethylsilylacetylen (74a)

280 mg (0.4 mmol) Bis(triphenylphosphin)palladium(II)-chlorid

160 mg (0.8 mmol) Kupfer(I)-iodid

Reaktionszeit: 4 h

Ausbeute: 12.2 g (89% d.Th.)

Kp. (10^{-3} Torr, 0.1 pa): 60°C

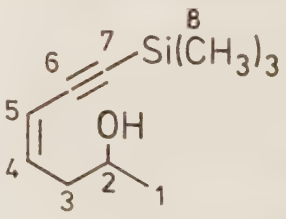
IR, Film, (cm^{-1}):

760, 845, 1250 (s, $Si(CH_3)_3$); 1035 (s, C-O); 1610 (ww, C=C);
2150 (s, C≡C); 2900, 2960 (m, s, C-H); 3010 (w, =C-H);
3360 (s, breit, O-H)

^{1}H-NMR, 90 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

0.16 (s, 9H, $Si(CH_3)_3$);
1.20 (d, 3H, 1);
1.8 (s, breit, OH);
2.46 (m, 2H, 3);
3.8-4.1 (m, 1H, 1);
5.57 (dt, 1H, 5);
6.00 (dt, 1H, 4)

^3J(H-4, H-5) = 11 Hz;
^3J(H-3, H-4) = 7.3 Hz



^{13}C-NMR, 20 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

0.0 ($Si(CH_3)_3$); 23.2 (1); 39.9 (3); 67.5 (2); 99.3, 101.8 (6, 7);
111.7 (5); 140.5 (4)

Massenspektrum, m/e (%):

182 (M^+, 1); 167 ($M-CH_3$, 2); 138 (52); 123 (42); 117 (24); 75 (60); 73 ($Si(CH_3)_3$, 100)

Elementaranalyse: ber.: C 65.93 H 9.89

gef.: C 65.20 H 11.92

8.2.5.5. Z-Oct-4-en-6-in-2-ol (61b)

Ansatz:

21.5 g (101 mmol) Z-Iodpentenol 76b

Propin im Überschuß, in 150 ml DEA (Variante b.)

350 mg (0.5 mmol) Bis(triphenylphosphin)palladium(II)-chlorid

300 mg (1.6 mmol) Kupfer(I)-iodid

Ausbeute: 10.9 g (87% d.Th.)

IR, Film, (cm^{-1}):

1080, 1125 (s, C-O); 1620 (w, C=C); 2220 (w, C≡C); 2860-2980 (s, C-H); 3025 (m, =C-H); 3360 (s, breit, O-H)

^{1}H-NMR, 90 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

1.17 (d, 3H, 1); ^3J(H-4, H-5) = 11 Hz;

1.8 (d, 1H, OH);

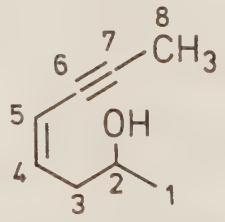
1.92 (d, 3H, 8);

2.42 (pseudo-t, 2H, 3);

3.74-3.99 (m, 1H, 2);

5.49 (dm, 1H, 5);

5.83 (dt, 1H, 4)



^{13}C-NMR, 20 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

4.1 (8,); 22.7 (1); 39.5 (3); 67.2 (2); 76.2, 90.1 (6, 7); 111.6 (5); 137.7 (4)

Massenspektrum, m/e (%):

124 (M^+, 11); 109 ($M-CH_3^{\cdot}$, 4); 80 (66); 79 (100); 77 (25); 45 (40)

Elementaranalyse: ber.: C 77.36 H 9.68

gef.: C 77.32 H 9.75

8.2.5.6. Z-Hept-3-en-5-in-1-ol (65)

Ansatz:

27.5 g (140 mmol) Z-Iodbutenol 76c

Propin im Überschuß, in 150 ml DEA (Variante b.)

350 mg (0.5 mmol) Bis(triphenylphosphin)palladium(II)-chlorid

300 mg (1.6 mmol) Kupfer(I)-iodid

Reaktionszeit: 12 h

Ausbeute: 14 g (92% d.Th.)

Kp. (12 Torr, 1600 pa): 95°C

IR, Film, (cm^{-1}):

1050 (s, C-O); 1620 (w, C=C); 2220 (m, C≡C); 2850-2980 (m, C-H); 3020 (w, =C-H); 3350 (s, breit, O-H)

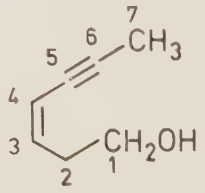
^{1}H-NMR, 60 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

1.8 (d, 3H, 7); ^3J(H-3, H-4) = 11 Hz;

2.45 (pseudo-q, (dt), 2H, 2);

2.75 (s, 1H, OH);

3.55 (t, 2H, 1);



5.4 (dq, 1H, 4);

5.8 (dt, 1H, 3)

^{13}C-NMR, 22.5 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

3.5 (7); 32.9 (2); 60.7 (1); 75.8 (5); 89.8 (6); 110.9 (4);

137.5 (3)

Massenspektrum, m/e (%):

110 (M^+, 31); 95 ($M-CH_3$, 18); 60 (39); 79 (100); 77 (74)

8.2.6. Synthese von Z-Hex-2-en-4-in-1-ol (70b) aus 70a über THP-Ether

8.2.6.1. Z-1-Tetrahydropyranyloxy-5-trimethylsilylpent-2-en-4-in (81a)

Eine Mischung aus 7 g (45.5 mmol) Z-5-Trimethylsilylpent-2-en-4-in-1-ol (70a) und 4 g (47.5 mmol) 2,3-Dihydropyran wird mit einem kleinen Tropfen konz. Salzsäure versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

Der ganze Ansatz wird ohne weiteres Aufarbeiten direkt auf eine kurze Kieselgelsäule aufgetragen und das Produkt mit Dichlormethan eluiert. Ausbeute 8.5 g (76% d.Th.).

^{1}H-NMR, 60 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

0.15 (s, 9H, 9);

1.6 (m, 6H, 2, 3, 4);

3.3-4.1 (m, 2H, 1);

4.25-4.5 (m, 2H, 6);

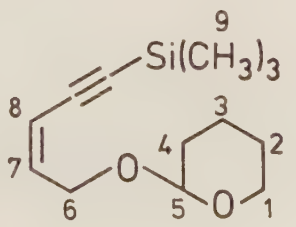
4.6 (m, 1H, 5);

5.55 (dt, 1H, 8);

6.1 (dt, 1H, 7)

^3J (H-7, H-8) = 11 Hz;

^3J (H-6, H-7) = 6 Hz



8.2.6.2. Z-1-Tetrahydropyranyloxypent-2-en-4-in (81d)

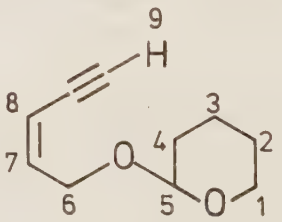
Zu einer bei 0°C gerührten Lösung von 8.5 g (35.7 mmol) des THP-Ethers 81a in 200 ml THF tropft man 2.5 g (8 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid-Trihydrat, gelöst in 20 ml THF, wobei sich die Lösung sofort schwarz färbt. Der Ansatz wird weitere 30 min bei gleicher Temperatur gerührt, dann mit 500 ml Ether verdünnt und dreimal mit je 200 ml Wasser gewaschen. Man extrahiert das Wasser einmal mit 200 ml Ether, trocknet die vereinigten Etherphasen über $MgSO_4$ und zieht die Lösungsmittel am Rotverdampfer ab. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (Kieselgel/CH_2Cl_2) gereinigt. Ausbeute 5 g (85% d.Th.), gelbe Flüssigkeit.

IR, Film, (cm^{-1}):

1025, 1055, 1070, 1115, 1130 (s, Acetal); 2090 (ww, C≡C); 2845, 2865, 2940 (s, CH); 3035 (ww, =CH); 3290 (s, C-H)

^{1}H-NMR, 60 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

1.55 (m, 6H, 2, 3, 4); ^3J (H-7, H-8) = 11 Hz;
3.15 (d, 1H, 9); ^3J (H-6, H-7) = 6 Hz
3.25-4.15 (m, 2H, 1);
4.15-4.45 (m, 2H, 6);
4.55 (m, 1H, 5);
5.5 (dm, 1H, 8);
6.1 (dt, 1H, 7)



8.2.6.3. Z-1-Tetrahydropyranyloxyhex-2-en-4-in (81b)

Unter Wasserausschluß (Stickstoffschutz) kühlt man eine magnetisch gerührte Lösung von 5 g (30 mmol) des desilylierten THP-Ethers 81d in 200 ml abs. THF auf -78°C. Zu dieser Lösung tropft man mittels einer Injektionsspritze

nacheinander 21 ml (32.5 mmol) n-Butyllithium (1.55 m Lösung in n-Hexan) und 5 ml (ca. 90 mmol) Methyliodid. Man rührt 30 min bei tiefer Temperatur, entfernt das Kühlbad und läßt weitere 3 h rühren.

Nach beendeter Reaktion (GC-Kontrolle) verdünnt man mit 500 ml Ether, wäscht zweimal mit je 200 ml Wasser, extrahiert das Waschwasser einmal mit 100 ml Ether, trocknet die vereinigten Etherphasen über $MgSO_4$ und zieht die Lösungsmittel am Rotverdampfer ab. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (Kieselgel/CH_2Cl_2) gereinigt.

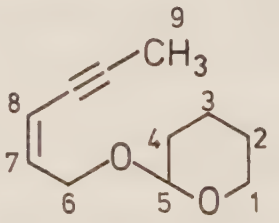
Ausbeute 4.7 g (87% d.Th.), gelbe Flüssigkeit von rettichartigem Geruch.

IR, Film, (cm^{-1}):

1025, 1065, 1075, 1115, 1130 (s, Acetal); 1620 (w, C=C);
2220 (w, C≡C); 2845, 2865, 2940 (s, C-H); 3030 (w, =C-H);

^{1}H-NMR, 60 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

1.5 (m, 6H, 2, 3, 4); ^3J (H-7, H-8) = 11 Hz;
1.85 (d, 3H, 9); ^3J (H-6, H-7) = 6 Hz
3.2-4.0 (m, 2H, 1);
4.1-4.35 (m, 2H, 6);
4.5 (m, 1H, 5);
5.4 (dm, 1H, 8);
5.85 (dt, 1H, 7)



8.2.6.4. Z-Hex-2-en-4-in-1-ol (70b)

Zu einer magnetisch gerührten Lösung von 5.5 g (30.5 mmol) Z-1-Tetrahydropyranyloxyhex-2-en-4-in (81b) in 50 ml Methanol gibt man 20 ml 20%ige H_2SO_4. Nach beendeter Reaktion (DC-Kontrolle, ca. 10 min) nimmt man den Ansatz in 400 ml Ether auf, neutralisiert mit wässriger $NaHCO_3$-Lösung, wäscht mit

100 ml Wasser, extrahiert die wässrigen Phasen mit 200 ml Ether, trocknet die vereinigten Etherphasen über $MgSO_4$ und zieht die Lösungsmittel am Rotverdampfer ab.
Rohausbeute 2.7 g (92% d.Th.), gelbe Flüssigkeit, GC-rein; weitere Reinigung und Spektren vgl. Kap. 8.2.5.2.

8.2.7. Synthese der Z-Alkeninale 68

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zu einer bei 0°C unter Wasserausschluß gerührten Suspension von BPCC in abs. Dichlormethan spritz man durch ein Septum das Alkeninol 70 auf einmal zu, rührt bei dieser Temperatur 3 h und läßt die Mischung dann langsam auf Raumtemperatur erwärmen.

Nach beendeter Reaktion (DC-/GC-Kontrolle) saugt man den ganzen Ansatz durch eine 2 cm mit Kieselgel gefüllte Nutsche ab, wäscht mit dem 5fachen Volumen Ether nach und zieht die Lösungsmittel am Rotverdampfer vorsichtig bei nicht zu heißem Wasserbad ab.

Der Rückstand wird säulenchromatographisch (Kieselgel/CH_2Cl_2) gereinigt; man erhält die Aldehyde als gelbliche Flüssigkeiten, die sich bei Raumtemperatur langsam dunkel färben.

8.2.7.1. Z-5-Trimethylsilylpent-2-en-4-in-1-al (68a)

Ansatz:

6.5 g (42.2 mmol) Z-5-Trimethylsilylpent-2-en-4-in-1-ol (70a)

32 g (110 mmol) BPCC in 250 ml CH_2Cl_2

Ausbeute: 4.5 g (70% d.Th.)

IR, Film, (cm^{-1}):

765, 850, 1250 (s, $Si(CH_3)_3$); 1580 (m, C=C); 1680 (s, C=O); 2150 (s, C≡C); 2700-2980 (w,m, C-H); 3020 (w, =C-H)

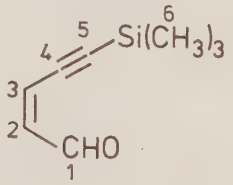
^{1}H-NMR, 90 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

0.17 (s, 9H, $Si(CH_3)_3$); ^3J(H-2, H-3) = 11 Hz

6.20 (dd, 1H, 2);

6.57 (d, 1H, 3);

10.09 (d, 1H, 1)



^{13}C-NMR, 20 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

0.7 ($Si(CH_3)_3$); 98.5, 108.2 (4, 5); 128.1 (3); 138.5 (2); 191.4 (1)

Massenspektrum, m/e (%):

152 (M^+, 2); 151 (4); 137 (M-CH_3, 100); 83 (55); 78 (25); 73 ($Si(CH_3)_3$, 20)

8.2.7.2. Z-Hex-2-en-4-in-1-al (68b)

Ansatz:

8 g (87 mmol) Z-Hex-2-en-4-in-1-ol (70b)

57 g (195 mmol) BPCC in 250 ml CH_2Cl_2

Ausbeute: 3.6 g (45% d.Th.)

IR, Film, (cm^{-1}):

770 (m); 1590 (m, C=C); 1685 (s, C=O); 2200, 2240 (m, C≡C); 2700-3000 (w, C-H); 3040 (w, =C-H)

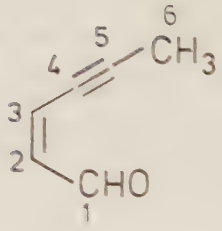
^{1}H-NMR, 90 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

2.01 (dd, 3H, 6); ^3J(H-2,H-3) = 10.5 Hz

6.14 (ddm, 1H, 2);

6.56 (dq, 1H, 3);

10.05 (d, 1H, 1)



^{13}C-NMR, 20 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

4.0 (6); 74.5, 99.1 (4, 5);

129.2 (3); 136.8 (2); 191.3 (1)

Massenspektrum, m/e (%):

94 (M^+, 32); 66 (M-CO, 83); 65 (M-CHO, 53); 40 (38); 39 (100)

8.2.7.3. Z-5-tert.-Butylpent-2-en-4-in-1-al (68c)

Ansatz:

6 g (43.4 mmol) Z-5-tert.-Butylpent-2-en-4-in-1-ol (70c)

32 g (110 mmol) BPCC in 200 ml CH_2Cl_2

Ausbeute: 2.8 g (47% d.Th.)

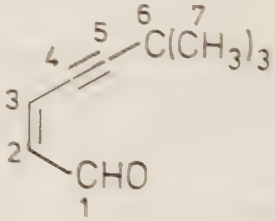
^{1}H-NMR, 90 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

1.27 (s, 9H, $C(CH_3)_3$); ^3J(H-2, H-3) = 10.8 Hz

6.17 (dd, 1H, 2);

6.6 (d, 1H, 3);

10.1 (d, 1H, 1)



^{13}C-NMR, 20 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

29.4 ($\underline{C}(CH_3)_3$); 30.0 ($\underline{C}H_3$);

74.0, 110.9 (4, 5); 129.1 (3); 136.6 (2); 191.1 (1)

Massenspektrum, m/e (%):

136 (M^+, 10); 121 ($M-CH_3$, 100); 93 (88); 91 (90); 77 (97); 65 (37);

51 (39)

8.2.8. Synthese der Dibromalkeninole 69

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zu einer unter Wasserausschluß (Stickstoffatmosphäre) bei 0°C magnetisch gerührten Lösung von über KOH destilliertem Dicyclohexylamin in abs. THF spritzt man mittels Injektionsspritze durch ein Septum langsam eine Lösung von n-Buthyllithium in n-Hexan zu.
Die entstandene intensiv gelbe Lösung spritzt man mittels Injektionsspritze durch ein Septum langsam zu einer unter Stickstoff bei -78°C gerührten Lösung des Alkeninals 68 und Dibrommethan in abs. THF, wobei sich die Lösung allmählich schwarzbraun färbt. Man rührt eine weitere Stunde bei dieser Temperatur und entfernt dann das Kühlbad.

Nachdem der Ansatz Raumtemperatur erreicht hat, schüttet man ihn in das doppelte Volumen von mit verdünnter Salzsäure unterschichtetem Ether. Der Niederschlag wird abgenutscht und verworfen, die organische Phase des Filtrats abgetrennt, die wässrige Phase zweimal mit Ether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen einmal mit verd. Salzsäure gewaschen, mit $NaHCO_3$-Lösung neutralisiert, über $MgSO_4$ getrocknet und abrotiert.
Das braune Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Kieselgel/CH_2Cl_2) gereinigt.

8.2.8.1. Z-1,1-Dibrom-6-trimethylsilylhex-3-en-5-in-2-ol (69a)

Ansatz:

9 g (50 mmol) DCHA in 50 ml abs. THF

33 ml (50 mmol) n-Buthyllithium, 1.55 m Lösung in n-Hexan

3.7 g (24.3 mmol) Z-5-Trimethylsilylpent-2-en-4-in-1-al (68a)

20 g (115 mmol) Dibrommethan in 100 ml abs. THF

Ausbeute: 4.0 g (47% d.Th.); gelbes Öl

IR, Film, (cm^{-1}):

760, 845, 1250 (s, $Si(CH_3)_3$); 2150 (m, C≡C);

2900, 2960 (w,m, C-H); 3420 (m, breit, O-H)

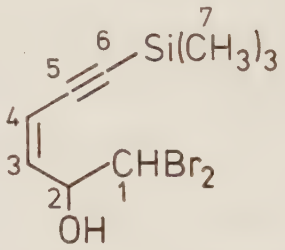
^{1}H-NMR, 60 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

0.15 (s, 9H, $Si(CH_3)_3$;

3.0 (d, 1H, OH);

4.9 (m, 1H, 2);

5.6-6.15 (m, 3H, 1, 3, 4)



^{13}C-NMR, 22.5 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

-0.3 ($Si(CH_3)_3$); 49.9 (1); 74.5 (2); 99.0, 103 (5, 6);

113.7, 140.7 (3, 4)

Massenspektrum, m/e (%):

153 ($M-CHBr_2$, 100); 139 (16); 137 (14); 125 (13); 75 (41);

73 ($Si(CH_3)_3$, 74)

8.2.8.2. Z-1,1-Dibromhept-3-en-5-in-2-ol (69b)

Ansatz:

9 g (50 mmol) DCHA in 50 ml abs. THF

29 ml (45 mmol) n-Buthyllithium, 1.55 m Lösung in n-Hexan

2 g (21.3 mmol) Z-Hex-2-en-4-in-1-al (68b) in 100 ml abs. THF

24 g (130 mmol) Dibrommethan

Ausbeute: 4.3 g (75% d.Th.); gelbes Öl

IR, Film, (cm^{-1}):

1620 (m, C=C); 2220 (m, C≡C); 2850, 2920 (w, m, C-H);

3000 (w-m, =C-H); 3400 (s, breit, O-H)

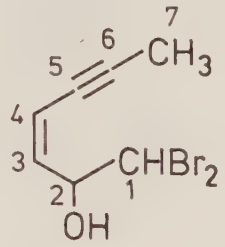
^{1}H-NMR, 90 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

1.97 (d, 3H, 7);

2.85 (d, 1H, OH);

4.8 (m, 1H, 2);

5.58-5.98 (m, 3H, 1, 3, 4)



^{13}C-NMR, 22.5 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

4.3 (7); 50.2 (1); 74.0 (2); 75.1, 93.8 (5, 6); 114.5, 137.3 (3, 4)

Massenspektrum, m/e (%):

266, 268, 270 (M^+, 1); 187, 189 (M-Br, 1); 95 (M-$CHBr_2$, 100);

79 (4); 77 (5); 69 (8); 67 (13); 65 (7)

8.2.8.3. Z-1,1-Dibrom-6-tert.-butylhex-3-en-5-in-2-ol (69c)

Ansatz:

8.15 g (45 mmol) DCHA in 50 ml abs. THF

29 ml (45 mmol) n-Buthyllithium, 1.55 m Lösung in n-Hexan

3.0 g (22 mmol) Z-5-tert.-Butylpent-2-en-4-in-1-al (69c) in 100 ml abs. THF

10 g (57.5 mmol) Dibrommethan

Ausbeute: 4.2 g (62% d.Th.); gelbes Öl

IR, Film, (cm^{-1}):

1620, 1670 (m, C=C); 2215 (s, C≡C); 2875-2980 (s, C-H);

3420 (s, breit, O-H)

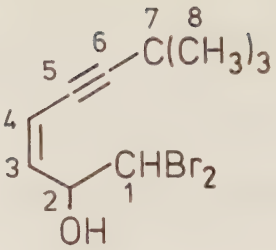
^{1}H-NMR, 60 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

1.3 (s, 9H, $C(CH_3)_3$);

2.9 (d, 1H, OH);

4.85 (m, 1H, 2);

5.5-6.2 (m, 3H, 1, 3, 4)



^{13}C-NMR, 22.5 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

28.1 ($\underline{C}(CH_3)_3$); 30.7 (CH_3); 50.5 (1), 74.6 (5); 74.8 (2);

106.9 (6); 114,2, 138.0 (3, 4)

Massenspektrum, m/e (%):

308, 310, 312 (M^+, 0.5, 1, 0.5); 293, 295, 297 (M-CH_3, 1, 2, 1);

229, 231 (M-Br, 2); 214, 216 (M- CH_3Br, 2); 137 (M-$CHBr_2$, 100);

109 (57), 107 (20), 91 (29), 67 (36)

8.2.8.4. E-1,1-Dibrom-6-trimethylsilylhex-3-en-5-in-2-ol (E-69a)

Ansatz:

11.8 g (65 mmol) DCHA in 60 ml abs. THF

40 ml (65 mmol) n-Buthyllithium, 1.55 m Lösung in n-Hexan

5 g (32.8 mmol) E-5-Trimethylsilylpent-2-en-4-in-1-al (E-68a)

20 g (115 mmol) Dibrommethan in 50 ml abs. THF

Ausbeute: nicht bestimmt

IR, Film, (cm^{-1}):

765, 860, 1260 (s, $Si(CH_3)_{32}$); 960 (m, HC=CH, trans); 1640

(w, C=C); 2160 (w, C≡C); 2920, 2980 (wm, C-H); 3460 (m, breit, O-H)

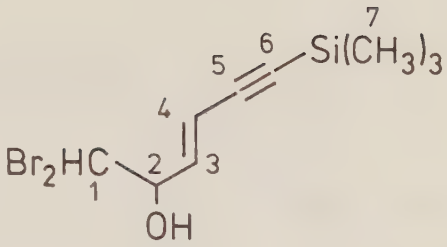
^{1}H-NMR, 60 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

0.25 (s, 9H, $Si(CH_3)_3$;

2.7 (d, 1H, OH);

4.45 (m, 1H, 2);

5.5-6.5 (m, 3H, 1, 3, 4)



8.2.9. Synthese der Alkeninone 62

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zu einer magnetisch gerührten Suspension von PCC in CH_2Cl_2 spritzt man das Alkeninol 61 (S. 40) auf einmal zu und läßt rühren, bis das Edukt vollständig abreagiert hat (DC-/GC-Kontrolle).

Nach beendeter Reaktion saugt man den ganzen Ansatz durch eine 2 cm mit Kieselgel gefüllte Nutsche ab, wäscht mit dem 5fachen Volumen Ether nach, wäscht das Filtrat mit verd. HCl und zweimal mit Wasser, trocknet über $MgSO_4$ und zieht die Lösungsmittel am Rotverdampfer ab.

Das Rohprodukt wird schnell mit CH_2Cl_2 über eine kurze Kieselgelsäule filtriert und anschließend destilliert.

8.2.9.1. Z-7-Trimethylsilylhept-4-en-6-in-2-on (62a)

Ansatz:

4.2 g (23 mmol) Z-Trimethylsilylhepteninol 61a

12 g (55 mmol) PCC in 100 ml CH_2Cl_2

Ausbeute: 3 g (70% d.Th.)

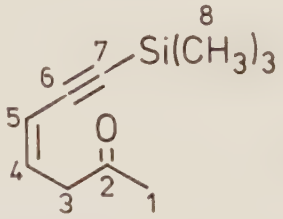
Kp. ($5\ 10^{-3}$ Torr, 0.7 pa): ca. 30°C

IR, Film, (cm^{-1}):

760, 850, 1250 (s, $Si(CH_3)_3$); 1600 (w, C=C); 1720 (s, C=O);
2150 (s, C≡C); 2900, 2980 (m, s, C-H); 3040 (ww, =C-H)

^{1}H-NMR, 60 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

0.05 (s, 9H, $Si(CH_3)_3$); ^3J(H-4, H-5) = 11 Hz
2.05 (s, 3H, 1);
3.33 (d, 2H, 3);
5.55 (d, 1H, 5);
6.05 (dt, 1H, 4;)



^{13}C-NMR, 22,5 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

-0.47 ($Si(CH_3)_3$); 29.29 (1); 44.44 (3); 99.93, 100.79 (6, 7);
112.23, 135.53 (4, 5); 204.58 (2)

Massenspektrum, m/e (%):

180 (M^+, 30); 165 ($M-CH_3$, 38); 91 (36); 75 (59);
73 ($Si(CH_3)_3$, 100); 59 (20); 45 (17)

8.2.9.2. Z-Oct-4-en-6-in-2-on (62b)

Ansatz:

4 g (32 mmol) Z-Octeninol 61b

13 g (60 mmol) PCC in 100 ml CH_2Cl_2

Ausbeute: 2.5 g (62% d.Th.)

Kp. (10 Torr, 1330 pa): ca. 80°C

IR, Film, (cm^{-1}):

1720 (s, C=O); 2220 (m, C≡C); 2860-3040 (w, m, C-H, =C-H)

^{1}H-NMR, 90 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

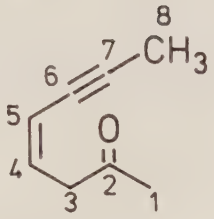
1.94 (d, 3H, 8); ^{3}J(H-4, H-5) = 10 Hz

2.14 (s, 3H, 1);

3.39 (d, 2H, 3);

5.56 (dm, 1H, 5);

5.94 (dt, 1H, 4)



^{13}C-NMR, 20 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

4.1 (8); 29.4 (1); 44.6 (3); 75.7, 91.4 (6, 7);

112.8, 132.8 (4, 5); 205.7 (2)

Massenspektrum, m/e (%):

122 (M^+, 18); 107 (M-CH_3, 3); 79 (11); 77 (20); 43 (100)

8.2.10. Synthese von Z-Hept-3-en-5-in-ylsäure (66)

7 g (70 mmol) Chromtrioxid werden in 6 ml konz. Schwefelsäure gelöst und mit Wasser auf ein Volumen von 30 ml aufgefüllt. Diese Lösung läßt man langsam zu einer kräftig gerührten Lösung von 2.5 g (22.7 mmol) Z-Hept-3-en-5-in-1-ol (65)in 100 ml Aceton zutropfen, rührt 2 h bei Raumtemperatur schüttet dann den Ansatz in einen Schütteltrichter mit 200 ml Wasser und 100 ml Ether. Man neutralisiert mit $NaHCO_3$, extrahiert die wässrige Phase noch dreimal mit je 100 ml Ether, wäscht die vereinigten Etherphasen chromatfrei, trocknet über $MgSO_4$ und destilliert das Lösungsmittel am Rotverdampfer ab.

Umkristallisieren des gelblichen Rohprodukts (2.3 g, 82% d.Th.) ergibt weiße Kristalle, Smp.: 46°C

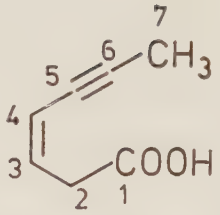
^{1}H-NMR, 60 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

2.0 (d, 3H, 7); ^3J(H3, H4) = 10 Hz

3.4 (d, 2H, 2);

5.6 (dq, 1H, 4);

5.95 (dt, 1H, 3);



Massenspektrum, m/e (%):

124 (M^+, 90); 82 (85); 79 (M-COOH, 96); 77 (100);

8.3. Synthese der Dieninylbromide 64

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Eine Lösung des Dibromalkeninols 69 in Dichlormethan wird nacheinander mit Eisessig und Zinkpulver versetzt und bei Raumtemperatur gerührt.
Nach beendeter Reaktion (1-3 h, DC-Kontrolle) filtriert man ab, wäscht mit Ether nach, wäscht das Filtrat zweimal mit wässriger $NaHCO_3$-Lösung, trocknet über $MgSO_4$ und destilliert die Lösungsmittel am Rotverdampfer ab.

Der Rückstand wird säulenchromatographisch (Kieselgel/Petrolether (30-50)) gereinigt bzw. vorgereinigt. Die silylierten Bromide 64a und die Hexadieninylbromide 64d wurden für die CAMS-Untersuchungen jeweils als Gemisch der 1Z- und 1E-Stereoisomeren eingesetzt, im übrigen wurden die isomeren Bromide durch Säulenchromatographie (Kieselgel/Petrolether (30-50)), präparative HPLC und präparative GC getrennt und weiter gereinigt. Die Dieninylbromide sind farblose Flüssigkeiten, die sich bei Raumtemperatur langsam unter Gelbfärbung zersetzen.

8.3.1. 1-Brom-6-trimethylsilylhexa-1,3-dien-5-in (64a)

Ansatz:

4 g (12.3 mmol) Z-1,1-Dibrom-6-trimethylsilylhex-3-en-5-in-2-ol (69a)

10 g (153 mmol) Zn-Staub in 100 ml CH_2Cl_2

6 g (100 mmol) Eisessig

Ausbeute: 2 g (Rohprodukt)

8.3.1.1. 1-Brom-6-trimethylsilylhexa-1Z,3Z-dien-5-in (Z-64a)

IR, Film, (cm^{-1}):

670, 710 (m, HC=CH cis); 760 (m), 845, 1250 (s, $Si(CH_3)_3$); 1297 (s); 1550 (m); 1605, 1630, 1740 (w, C=C); 2140 (m, C≡C); 2900 (w), 2960 (m, C-H); 3080 (w, =C-H)

^{1}H-NMR, 400 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

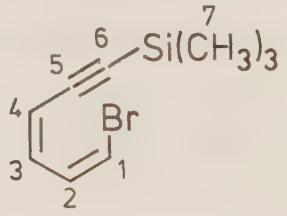
0.195 (s, 9H, 7); ^3J(H-1,H-2) = 7.2 Hz;

5.677 (ddd, 1H, 4); ^3J(H-3,H-4) = 10.9 Hz;

6.367 (ddd, 1H, 1); ^3J(H-2,H-3) = 10.6 Hz

6.718 (pseudo-td, 1H, 3);

7.161 (ddd, 1H, 2)



^{13}C-NMR, 20 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

0.1 (7); 101.6, 103.2 (5, 6); 112.1, 113.1, 129.8, 135.7 (1-4)

Massenspektrum, m/e (%):

228, 230 (M^+, 23); 213, 215 (M-CH_3, 31); 185, 187 (7); 149 (M-Br, 26); 137, 137 (89); 133 (100); 121 (40); 91 (85); 73 ($Si(CH_3)_3$, 18)

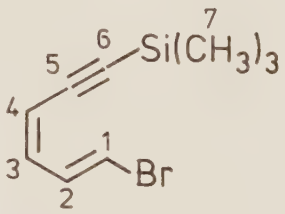
8.3.1.2. 1-Brom-6-trimethylsilylhexa-1E,3Z-dien-5-in (E-64a)

IR, Film, (cm^{-1}):

760 (m), 840, 1250 (s, $Si(CH_3)_3$); 932, 970 (m, HC=CH trans);
1560 (m), 1607, 1670, 1770 (w, C=C); 2140 (m, C≡C);
2900 (w), 2960 (m, C-H); 3080 (w, =C-H)

^{1}H-NMR, 400 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

0.208 (s, 9H, 7); ^3J(H-1,H-2) = 13.6 Hz;
5.471 (dm, 1H, 4); ^3J(H-3,H-4) = 10.8 Hz;
6.263 (pseudo-td, 1H, 3); ^3J(H-2,H-3) = 11.3 Hz
6.542 (dm, 1H, 1);
7.215 (ddd, 1H, 2)



^{13}C-NMR, 20 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

0.1 (7); 101.3, 102.4 (5, 6);
110.2, 113.3, 134.9, 137.4 (1-4)

Massenspektrum, m/e (%):

228, 230 (M^+, 18); 213, 215 ($M-CH_3$, 18); 185, 187 (7); 149 (M-Br, 16); 137, 139 (49); 133 (46); 121 (35); 91 (100); 73 ($Si(CH_3)_3$, 10)

8.3.2. 1-Bromhepta-1,3-dien-5-in (64b)

Ansatz:

2.4 g (9 mmol) Z-1,1-Dibromhept-3-en-5-in-2-ol (69b)
10 g (153 mmol) Zn-Staub in 100 ml CH_2Cl_2
6 g (100 mmol) Eisessig

Ausbeute: 1.2 g (Rohprodukt)

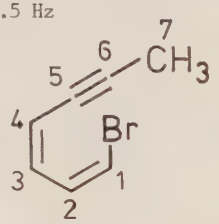
8.3.2.1. 1-Bromhepta-1Z,3Z-dien-5-in (Z-64b)

IR, Film, (cm^{-1}):

630 (m), 675 (m), 710 (s, HC=CH cis); 1297 (s); 1557 (m);
1630, 1740 (w, C=C); 2220 (m, C≡C); 2850, 2920, 2960 (w, m, C-H);
3020, 3080 (w, m, =C-H)

^{1}H-NMR, 400 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

2.002 (d, 3H, 7); ^3J(H-1,H-2) = 7.2 Hz;
5.635 (dm, 1H, 4); ^3J(H-3,H-4) = 10.5 Hz
6.289 (dm, 1H, 1);
6.602 (pseudo-tm, 1H, 3);
7.153 (ddd, 1H, 2)



Massenspektrum, m/e (%):

170, 172 (M^+, 16); 91 (M-Br, 100); 65 (M-Br-C_2H_2, 54)

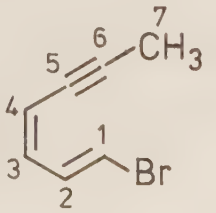
8.3.2.2. 1-Bromhepta-1E,3Z-dien-5-in (E-64b)

IR, Film, (cm^{-1}):

935, 970 (s, HC=CH trans); 1560 (m); 1610 (m), 1680 (w, C=C);
2200, 2235 (w, C≡C); 2850, 2920 (w, C-H); 3020, 3060 (w, =C-H)

^{1}H-NMR, 400 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

2.003 (d, 2H, 7); ^3J(H-1,H-2) = 13.6 Hz;
5.430 (dm, 1H, 4); ^3J(H-3,H-4) = 10.5 Hz
6.185 (pseudo-t, 1H, 3);
6.473 (d, 1H, 1);
7.225 (dd, 1H, 2)



Massenspektrum, m/e (%):

170, 172 (M^+, 25); 91 (M-Br, 100); 65 (M-Br-C_2H_2, 58)

8.3.3. 1-Brom-6-tert.-butylhexa-1,3-dien-5-in (64c)

Ansatz:

2 g (6.5 mmol) Z-1,1-Dibrom-6-tert.-butylhex-3-en-5-in-2-ol (69c)

4 g (75 mmol) Zn-Staub in 50 ml CH_2Cl_2

4 g (67 mmol) Eisessig

Ausbeute: 1.2 g (Rohprodukt)

8.3.3.1. 1-Brom-6-tert.-butylhexa-1Z,3Z-dien-5-in (Z-64c)

IR, Film, (cm^{-1}):

675, 710 (s, HC=CH cis); 1270 (s); 1300 (s); 1555 (m), 1610, 1630, 1740 (w, C=C); 2210 (m, C≡C); 2870 (m), 2930, 2970 (s, C-H); 3080 (w, =C-H)

^{1}H-NMR, 90 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

1.25 (s, 9H, 8); ^3J(H-1,H-2) = 7 Hz;

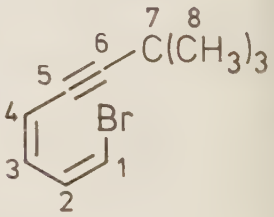
5.66 (ddd, 1H, 4); ^4J(H-1,H-3) = 1 Hz;

6.29 (ddd, 1H, 1); ^5J(H-1,H-4) = 1.6 Hz;

6.60 (pseudo-td, 1H, 3); ^3J(H-2,H-3) = 10.5 Hz;

7.125 (ddd, 1H, 2); ^4J(H-2,H-4) = 0.7 Hz;

^3J(H-3,H-4) = 10.5 Hz



Massenspektrum, m/e (%):

212, 214 (M^+, 45); 197, 199 (M-CH_3, 12); 133 (M-Br, 77); 118 (55); 117 (77); 105 (72); 91 (68); 32 (61); 28 (100)

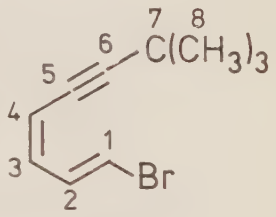
8.3.3.2. 1-Brom-6-tert.-butylhexa-1E,3Z-dien-5-in (E-64c)

IR, Film, (cm^{-1}):

932, 965 (m, HC=CH trans); 1560 (m), 1610 (m), 1670 (w), 1765 (w, C=C); 2210 (m, C≡C); 2870 (m), 2930 (m), 2979 (s, C-H); 3030, 3060 (w, =C-H)

^{1}H-NMR, 90 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

1,27 (s, 9H, 8); ^3J(H-1,H-2) = 13.5 Hz;
5.45 (dd, 1H, 4); ^3J(H-2,H-3) = 11 Hz;
6.16 (pseudo-t, 1H, 3); ^4J(H-2,H-4) = 0.9 Hz;
6.45 (d, 1H, 1); ^3J(H-3,H-4) = 10.5 Hz
7.18 (ddd, 1H, 2);



Massenspektrum, m/e (%):

214, 212 (M^+, 45); 199, 197 (M-CH_3, 7); 133 (M-Br, 100); 118 (52); 117 (72); 105 (79); 91 (70);

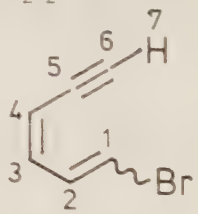
8.3.4. 1-Bromhexa-1,3-dien-5-in (64d)

Zu einer bei 0°C gerührten Lösung von 450 mg (2 mmol) 64a in 20 ml THF tropft man eine Lösung von 0.65 g (2 mmol) Tetra-n-butylammoniumfluorid-Dihydrat in 5 ml THF, wobei sich die Mischung sofort schwarz färbt. Man rührt 10 min bei Raumtemperatur, nimmt den Ansatz in 50 ml Petrolether (30-50) auf, wäscht dreimal mit je 20 ml Wasser, trocknet über $MgSO_4$ und zieht die Lösungsmittel vorsichtig am Rotverdampfer ab. Der gelbe Rückstand wird säulenchromatographisch (Kieselgel/Petrolether (30-50)) gereinigt.

8.3.4.1. 1-Bromhexa-1Z,3Z-dien-5-in (Z-64d)

Massenspektrum, m/e (%):

158, 156 (M^+, 17); 77 (M-Br, 100); 51 (M-Br-C_2H_2, 82); 50 (42); 38 (26)



8.3.4.2. 1-Bromhexa-1E,3Z-dien-5-in (E-64d)

Massenspektrum, m/e (%):

158, 156 (M^+, 30); 77 (M-Br, 100); 51 (M-Br-C_2H_2, 70); 50 (37); 38 (20)

8.4. Synthese der Triflate 63

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

In einem 50 ml RBK mit Stickstoffanschluß, Blasenzähler und Gummiseptum gibt man unter Wasserausschluß (Stickstoffschutz) zu einer bei -78°C gerührten Lösung des Ketons 62 in abs. Dichlormethan mittels einer Spritze nacheinander Triethylamin und, tropfenweise, frisch über P_4O_{10} destilliertes Tf_2O, gelöst in abs. Dichlormethan zu. Man läßt die Mischung über Nacht unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmen, wobei sie sich tief dunkelrot färbt.

Nach Abdestillieren des Lösungsmittels am Rotverdampfer extrahiert man den schwarzen Rückstand fünfmal mit je 20 ml Petrolether (30-50), engt die vereinigten Petroletherextrakte am Rotverdampfer ein und chromatographiert den Rückstand an einer Kieselgelsäule mit Petrolether (30-50)/Dichlormethan (10:1).

Die erste Fraktion enthält das reine Z-isomere Triflat, die zweite das E-isomere bzw. eine Mischung der E- und 3E-isomeren Triflate.

8.4.1. 1-Methyl-6-trimethylsilylhexa-1,3-dien-5-in-yltriflat (63a)

Ansatz:

2.1 g (11.6 mmol) Trimethylsilylhepteninon 62a in 20 ml abs. CH_2Cl_2

1.5 g (15 mmol) TEA

3.1 g (1.85 ml, 10 mmol) Tf_2O in 10 ml abs. CH_2Cl_2

Ausbeute: 1.8 g (50% d.Th.), Verhältnis Z-63a : E-63a = 66 : 20

8.4.1.1. 1-Methyl-6-trimethylsilylhexa-1Z,3Z-dien-5-in-yltriflat (Z-63a)

IR, Film, (cm^{-1}):

760 (m), 850 (s), 1250 (s, $Si(CH_3)_3$); 1135, 1145, 1215, 1420 (s, OSO_2CF_3); 1580 (w), 1670 (m, C=C); 2150 (m, C≡C); 2965 (m, C-H); 3040 (ww, =C-H)

^{1}H-NMR, 400 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

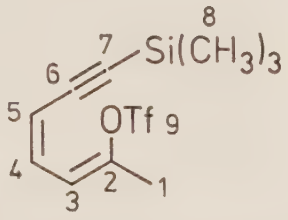
0.20 (s, 9H, 8); ^3J(H-4, H-5) = 10.8 Hz

2.20 (s, 3H, 1);

5.59 (dm, 1H, 5);

6.40 (dm, 1H, 3);

6.57 (pseudo-t, 1H, 4)



^{13}C-NMR, 100 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

-0.43 (8); 19.84 (1); 100.91 (6); 103.41 (7); 112.64 (5); 118.21 (4); 130.97 (3); 147.39 (2); 113.67, 116.85, 120.02, 123.20 (9)

$^3J(^{13}C\text{-}1, {}^1H\text{-}3)$ = 2.7 Hz;

Massenspektrum, m/e (%):

312 (M^+, 20); 179 (M-SO_2CF_3, 36); 164 (26); 149 (29); 105 (91); 77 (53); 75 (100); 73 ($Si(CH_3)_3$, 90)

Elementaranalyse: ber.: C 42.31 H 4.81 F 18.26 S 10.26

gef.: C 42.34 H 5.25 F 19.27 S 11.05

8.4.1.2. 1-Methyl-6-trimethylsilylhexa-1E,3Z-dien-5-in-yltriflat (E-63a)

IR, Film, (cm^{-1}):

760 (m), 850 (s), 1250 (s, $Si(CH_3)_3$); 1135, 1145, 1215, 1420 (s, OSO_2CF_3); 1660 (m, C=C); 2150 (m, C≡C); 2960 (m, C-H)

^{1}H-NMR, 60 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

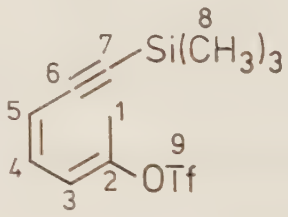
0.1 (s, 9H, 8); ^3J(H-4, H-5) = 10 Hz

2.1 (s, 3H, 1);

5.5 (d, 1H, 5);

6.33 (pseudo-t, 1H, 4);

6.75 (d, 1H, 3)



Massenspektrum, m/e (%): (GC/MS)

312 (M^+, 23); 179 (M- SO_2CF_3, 32); 164 (23); 149 (35); 105 (85); 77 (50); 75 (100); 73 ($Si(CH_3)_3$, 71)

8.4.2. 1-Methylhepta-1,3-dien-5-in-yltriflat (63b)

Ansatz:

1 g (8.2 mmol) Octeninon 62b in 10 ml abs. CH_2Cl_2

1.01 g (10 mmol) TEA

2.3 g (1.38 ml, 8.2 mmol) Tf_2O in 5 ml abs. CH_2Cl_2

Ausbeute: 1.15 g (55% d.Th.), Verhältnis Z-63b : E-63b = 6 : 1

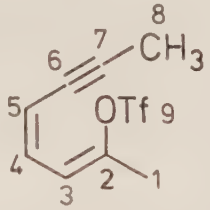
8.4.2.1. 1-Methylhepta-1Z,3Z-dien-5-in-yltriflat (Z-63b)

IR, Film, (cm^{-1}):

1123, 1145, 1220, 1420 (s, OSO_2CF_3); 1580, 1670 (m, C=C);
2120 (w, C≡C); 2860, 2920, 2969 (w, C-H); 3040 (w, =C-H)

^{1}H-NMR, 400 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

2.017 (d, 3H, 8); ^3J(H-4, H-5) = 10 Hz
2.173 (s, 3H, 1);
5.560 (dm, 1H, 5);
6.392 (dm, 1H, 3);
6.495 (pseudo-t, 1H, 4)



^{13}C-NMR, 100 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

4.20 (8); 19.72 (1); 76.06, 94.63 (6, 7); 113.47, 118.25, 128.94 (3, 4, 5); 146.61 (2); 113.60, 116.77, 119.95, 126.12 (9)
$^3J(^{13}C\text{-}1, {}^1H\text{-}3)$ = 2.7 Hz

Massenspektrum, m/e (%):

254 (M^+, 45); 121 (M-SO_2CF_3, 100); 103 (10); 93 (16); 91 (35); 77 (87)

Elementaranalyse: ber.: C 42.51 H 3.57 F 22.42 S 12.61
gef.: C 41.00 H 3.25 F 23.80 S 12.22

8.4.2.2. 1-Methylhepta-1E,3Z-dien-5-in-yltriflat (E-63b)

IR, Film, (cm^{-1}):

1110, 1180, 1210, 1420 (s, OSO_2CF_3); 1580, 16760 (w, m, C=C);
2200 (w, C≡C); 28560, 2920, 2960 (w, C-H); 3040 (w, =C-H)

^{1}H-NMR, 90 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

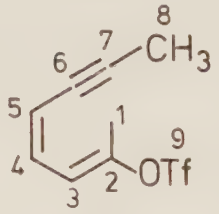
2.01 (d, 3H, 8); ^3J(H-4, H-5) = 10.5 Hz

2.15 (s, 3H, 1);

5.58 (dq, 1H, 5);

6.23 (pseudo-t, 1H, 4);

6.64 (d, 1H, 3)



^{13}C-NMR, 100 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

4.47 (8); 16.77 (1); 75.79, 95.54 (6, 7); 114.61, 119.44, 129.93 (3, 4, 5); 149.44 (2); 113.70, 116.95, 120.13, 123.27 (9)

$^3J(^{13}C\text{-}1, {}^1H\text{-}3)$ = 5.2 Hz

Massenspektrum, m/e (%):

254 (M^+, 46); 121 ($M\text{-}SO_2CF_3$, 100); 103 (6); 93 (16); 91 (31); 77 (80)

8.5. Synthese der Vergleichssubstanzen

8.5.1. Synthese der Phenyltrifluorethylether

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zu 0.05 mol des Anilins läßt man unter magnetischem Rühren bei 0°C 9.8 g (0.1 mol) H_2SO_4, gelöst in 20 ml Wasser langsam zufließen. In die entstandene Suspension tropft man bei 0-5°C langsam eine Lösung von 3.45 g (0.05 mol) $NaNO_2$ in 20 ml Wasser, wobei die Lösung homogen wird. Diese Lösung läßt man aus einem mit Eis gekühlten Tropftrichter so langsam zu 50 ml siedendem TFE tropfen, daß die Stickstoffentwicklung nicht zu stark wird.

Nach Ende der Reaktion gießt man den Ansatz in 300 ml Eiswasser und extrahiert dreimal mit je 100 ml Ether. Die vereinigten Etherphasen wäscht man zweimal mit Wasser, trocknet über $MgSO_4$ und zieht das Lösungsmittel am Rotverdampfer ab.

Der Phenylether wird durch SC an Kieselgel mit PE (30-50) vom mit entstandenen Phenol abgetrennt und anschließend destilliert.

8.5.1.1. 3-Methylphenyl-(2,2,2)-trifluorethylether (87a)

Ansatz: 5.35 g (50 mmol) m-Toluidin

Ausbeute: 2.6 g (27% d.Th.), farblose Flüssigkeit

Kp. (12 Torr, 1595 pa): 71°C

IR, Film, (cm^{-1}):

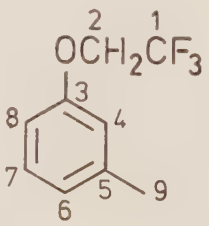
1165 (s); 1255 (s); 1285 (s); 1460, 1495, 1595, 1610 (m, C-C Arom.); 2950 (w, C-H Alkyl); 3040 (w, C-H arom.)

^{1}H-NMR, 90 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

2.36 (s, 3H, 9);

4.23 (q, 2H, 2);

6.72-7.31 (m, 4H, arom.)



^{13}C-NMR, 22.5 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

21.16 (9);

63.35, 64.92, 66.50, 68.08 (2);

105.21, 117.47, 129.72, 142.01 (1);

111.71, 115.87, 123.36, 129.46 (4, 6, 7, 8);

140.05 (5); 157.59 (3)

Massenspektrum, m/e (%):

190 (M^+, 100); 171 (M-F, 3); 121 (M-CF_3, 27); 107 (M-CH_2CF_3, 28); 91 (M-OCH_2CF_3, 48); 79 (26); 77 (28); 65 (12)

8.5.1.2. 2,3-Dimethylphenyl-(2,2,2)-trifluorethylether (87b)

Ansatz: 6 g (50 mmol) 2,3-Dimethylanilin

Ausbeute: 2.7 g (25% d.Th.), farblose Flüssigkeit

IR, Film, (cm^{-1}):

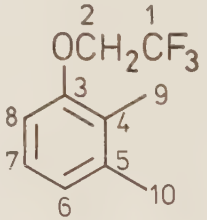
1125, 1165 (s); 1250 (s); 1290 (s); 1460, 1475, 1590, 1610 (s, C-C Arom.); 2950 (s, C-H Alk.); 3030, 3075 (m, C-H arom.)

^{1}H-NMR, 90 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

2.1 (s, 3H), 2.2 (s, 3H, 9, 10);

4.15 (q, 2H, 2);

6.4-7.05 (m, 3H, 4-6)



^{13}C-NMR, 22.5 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

11.34, 19.82 (9, 10);

64.13, 65.69, 68.25, 68.81 (2);

105.3, 117.51, 129.78, 142.1 (1);

109.84, 124.17, 125.99 (6-8);

126.19, 138.69, 155.34 (3-5)

Massenspektrum, m/e (%):

204 (M^+, 100); 189 (M-CH_3, 50); 185 (M-F, 3); 135 (M-CF_3, 2); 121 (M-CH_2CF_3, 53); 105 (M-OCH_2CF_3, 28); 91 (44); 77 (31);

8.5.2. Synthese der Benzyltrifluorethylether

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

In einem 100 ml-DRK mit Rückflußküler und Stickstoffanschluß löst man unter Wasserausschluß (Stickstoffschutz) 2.3 g (0.1 gat) Natrium in 50 ml abs. Trifluorethanol, tropft zur entstandenen Suspension 80 mmol des Benzylhalogenids und kocht 2 Stunden unter Rückfluß, wobei sich ein weißer Niederschlag bildet.

Nach dem Abkühlen schüttet man den Ansatz in 100 ml Wasser, extrahiert dreimal mit je 50 ml Ether, trocknet die vereinigten organischen Phasen über $MgSO_4$ und zieht das Lösungsmittel am Rotverdampfer ab.

Durch Destillation des gelblichen Rückstands im Wasserstrahlvakuum über eine kurze Vigreux-Kolonne erhält man die Benzylether als farblose, leichtbewegliche Flüssigkeiten.

8.5.2.1. Benzyl-(2,2,2)-trifluorethylether (89a)

Ansatz: 10 g (80 mmol) Benzylchlorid

Ausbeute: 12.7 g (84% d.Th.)

Kp. (7 Torr, 931 pa): 66°C

IR, Film, (cm^{-1}):

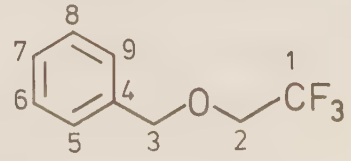
1130, 1165 (s, C-O-C); 1280 (s, C-F); 1500 (w, arC-C); 2880, 2940 (w, C-H); 3040, 3075,3100 (w, arC-H)

^{1}H-NMR, 90 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

3.82 (q, 2H, 2);

4.68 (s, 2H, 3);

7.36 (pseudo-s, 5H, 5-9)



^{13}C-NMR, 20 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

64.5, 66.2, 67.9, 69.6 (2); 74.0 (3);

103.4, 117.3, 131.2, 145.0 (1); 127.7, 128.1, 128.5 (5-7);

136.6 (4)

Massenspektrum, m/e (%):

190 (M^+, 63); 189 (35); 91 (M- OCH_2CF_3, 100); 79 (18);

77 (M- $CH_2OCH_2CF_3$, 13); 65 (13)

Elementaranalyse: ber.: C 56.83 H 4.73 F 29.97

gef.: C 55.59 H 4.61 F 28.46

8.5.2.2. 2-Methylbenzyl-(2,2,2)-trifluorethylether (89b)

Ansatz: 14.4 g (78 mmol) 2-Methylbenzylbromid

Ausbeute: 10.2 g (64.3% d.Th.)

Kp. (15 Torr, 1995 pa): 89°C

IR, Film, (cm^{-1}):

1120, 1160 (s, C-O-C); 1280 (s, C-F); 1495, 1610 (m, arC-C);

2880, 2930 (s, C-H); 3020, 3070, (s, m, arC-H)

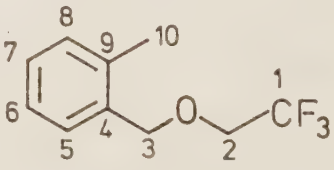
^{1}H-NMR, 90 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

2.37 (s, 3H, 10);

3.83 (q, 2H, 2);

4.69 (s, 2H, 3);

7.18-7.39 (m, 4H, 5-8)



^{13}C-NMR, 20 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

18.3 (10); 64.5, 66.2, 67.8, 69.5, (2); 72.5 (3);

103.5, 117.5, 131.2, 145.1 (1); 125.8, 128.4, 128.9, 130.4 (5-8);

134.5, 137.1 (4, 9)

Massenspektrum, m/e (%):

204 (M^+, 20); 189 (M-CH_3, 31); 105 (M- OCH_2CF_3, 60); 104 (100); 91 (16); 79 (13); 77 (17)

Elementaranalyse: ber.: C 58.82 H 5.39 F 27.94

gef.: C 59.12 H 6.12 F 26.75

8.5.3. Synthese der Phenyltriflate

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

In einem 100 ml DRK mit Rückflußkühler und Blasenzähler, Magnetrührer, Tropftrichter und Stickstoffanschluß läßt man zu einer magnetisch gerührten Lösung des Phenols und Triethylamin in abs. Dichlormathan unter Wasserausschluß (Stickstoffschutz) langsam Trifluormethansulfonsäureanhydrid, gelöst in Dichlormethan, zutropfen.

Man läßt 2 Stunden bei Raumtemperatur rühren und schüttet anschließend den Ansatz in 100 ml Petrolether (30-50), der mit 50 ml wässriger $NaHCO_3$-Lösung unterschichtet ist.

Die abgetrennte organische Phase wird nacheinander mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotverdampfer abgezogen.

Der braune Rückstand wird durch SC an einer kurzen Kieselgelsäule mit Dichlormethan vorgereinigt und das gelbe Rohprodukt anschließend im Wasserstrahlvakuum destilliert.

8.5.3.1. 3-Methylphenyltriflat (88a)

Ansatz:

6.5 g (60 mmol) m-Kresol und

6 g (60 mmol) Triethylamin in 50 ml abs. CH_2Cl_2

13.7 g (60 mmol) Tf_2O in 20 ml abs. CH_2Cl_2

Ausbeute: 12,8 g (90% d.Th.), farblose Flüssigkeit

Kp. (10 Torr, 1330 pa): 73°C

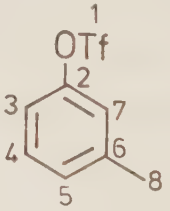
IR, Film, (cm^{-1}):

1143, 1220, 1255, 1425 (s, OSO_2CF_3); 1490, 1590, 1620 (m, Aromat)

^{1}H-NMR, 90 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

2.39 (s, 3H, 8);

7.01-7.42 (m, 4H, aromat.)



^{13}C-NMR, 20 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

20.9 (8); 93.9, 111.0, 126.9, 144.0 (1);

118.2, 121.7, 129.1, 129.9 (3-5, 7); 141.0 (6); 149.8 (2)

Massenspektrum, m/e (%):

240 (M^+, 62); 175 (30); 107 ($M-SO_2CF_3$, 100); 91 ($M-OSO_2CF_3$, 40);

79 (66); 77 (63)

Elementaranalyse: ber.: C 40.05 H 2.92 F 23.75 S 13.33

gef.: C 40.48 H 3.39 F 25.82 S 13.95

8.5.3.2. 2,3-Dimethylphenyltriflat (88b)

Ansatz:

2 g (16.4 mmol) 2,3-Dimethylphenol

1.7 g (17 mmol) Triethylamin in 20 ml abs. CH_2Cl_2

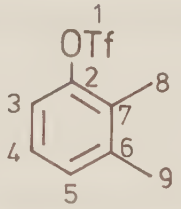
4.6 g (16.4 mmol) Tf_2O in 10 ml abs. CH_2Cl_2

Ausbeute: 3.6 g (80% d.Th.), farblose Flüssigkeit

Kp. (7 Torr, 930 pa): 94°C

IR, Film, (cm^{-1}):

1140, 1220, 1250, 1420 (s, OSO_2CF_3); 1580, 1620 (w, Aromat);
2900-3100 (w, C-H)



^{1}H-NMR, 90 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

2.26 (s, 3H), 2.32 (s, 3H, 8, 9);
7.05-7.20 (m, 3H, 3-5)

^{13}C-NMR, 20 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm):

12.4, 19.6 (8, 9); 95.0, 110.9, 126.8, 142.7 (1);
118.7, 126.6, 129.5 (3-5); 129.5, 139.5 (6, 7); 148.6 (2)

Massenspektrum, m/e (%):

254 (M^+, 32), 121 (M-SO_2CF_3, 100); 105 (M-OSO_2CF_3, 3)

Elementaranalyse:	ber.:	C 42.52	H 3.54	F 22.44	S 12.6
	gef.:	C 42.36	H 3.77	F 23.11	S 13.0

9. Literatur

1. Übersichtsartikel:
   a. M. Hanack, Acc. Chem. Res. 9, 364 (1976);
   b. M. Hanack, Angew. Chem. 90, 346 (1978);
   c. Z. Rappoport, Acc. Chem. Res. 9, 265 (1976).
2. P.J. Stang, Z. Rappoport, M. Hanack, L.R. Subramanian, Vinyl Cations, Academic Press, San Francisco, 1979.
3. R.W. Taft, J. Am. Chem. Soc. 83, 3350 (1961).
4. C.G. Swain, J.E. Sheats, D.G. Gorenstein, K.G. Harbison, J. Am. Chem. Soc. 97, 791, (1975).
5. H.H. Jaffe, G.F. Koser, J. Org. Chem. 40, 3082 (1975).
6. E.M. Evleth, P.M. Horowitz, J. Am. Chem. Soc. 93, 5636, (1971).
7. a. J.D. Dill, P.v.R. Schleyer, J.A. Pople, Tetrahedron Lett. 1975, 2857.
   b. J.D. Dill, P.v.R. Schleyer, J.S. Binkley, R. Seeger, J.A. Pople, E. Haselbach, J. Am. Chem. Soc. 98, 5428 (1976).
   c. J.D. Dill, P.v.R. Schleyer, J.A. Pople, J. Am. Chem. Soc. 99, 1 (1977).
8. K. Krogh-Jespersen, J. Chandrasekhar, P.v.R. Schleyer, J. Org. Chem. 45, 1608 (1980).
9. M. Tasaka, M. Ogata, H. Ichikawa, J. Am. Chem. Soc. 103, 1885 (1981).
10. R. Gleiter, R. Hoffmann, W.D. Stohrer, Chem. Ber. 105, 8 (1972).
11. a. A. Cox, T.J. Kemp, D.R. Payne, M.C.R. Symons, D.M. Allen, P.P. de Moira, J. Chem. Soc. Chem Commun. 1976, 693.
    b. H.B. Ambroz, T.J. Kemp, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1982, 172.
12. E. Haselbach, T. Bally, unveröffentliche Ergebnisse, zit. nach Lit. 7b).

13. M.L. Crossley, R.H. Kienle, C.H. Benbrook, J. Am. Chem. Soc. 62, 1400 (1940).

14. W.A. Waters, J. Chem. Soc. 1942, 266.

15. a. E.S. Lewis, J. Am. Chem. Soc. 80, 1371 (1958).
b. E.S. Lewis, J.E. Cooper, J. Am. Chem. Soc. 84, 3847 (1962).
c. E.S. Lewis, J.M. Insole, J. Am. Chem. Soc. 86, 32 (1964).
d. E.S. Lewis, J.M. Insole, J. Am. Chem. Soc. 86, 34 (1964).
e. E.S. Lewis, L.D. Hartung, B.M. McKay, J. Am. Chem. Soc. 91, 419 (1972).

16. a. C.G. Swain, J.E. Sheats, D.G. Gorenstein, K.G. Harbison, R.J. Rogers, Tetrahedron Lett., 2973 (1974).
b. C.G. Swain, J.E. Sheats, K.G. Harbison, J. Am. Chem. Soc 97, 783 (1975).
c. C.G. Swain, J.E. Sheats, K.G. Harbison, J. Am. Chem. Soc 97, 796 (1975).
d. C.G. Swain, R.J. Rogers, J. Am. Chem. Soc 97, 799 (1975).

17. a. R.G. Bergstrom, R.G.M. Landells, G.H. Wahl, H. Zollinger, J. Am. Chem. Soc 98, 3301 (1976).
b. H. Zollinger, Angew. Chem. 90, 151 (1978).
c. I. Szele, H. Zollinger, J. Am. Chem. Soc 100, 2811 (1978).
d. Y. Hashida, R.G.M. Landells, G.E. Lewis, I. Szele, H. Zollinger, J. Am. Chem. Soc 100, 2816 (1978).
e. W. Maurer, I. Szele, H. Zollinger, Helv. Chim. Acta 62, 1079 (1979).

18. S. Winstein, E. Clippinger, A.H. Fainberg, R. Heck, G.C. Robinson, J. Am. Chem. Soc. 78, 328 (1956).

19. A. Streitwieser, A. Dafforn, Tetrahedron Lett. 1976, 1435.

20. T.M. Su, W.F. Sliwinski, P.v.R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc 91, 5388 (1969).

21. L.R. Subramanian, M. Hanack, L.W.K. Chang, M.A. Imhoff, P.v.R. Schleyer, F. Effenberger, W. Kurz, P.J. Stang, T.E. Dueber, J. Org. Chem 41, 4099 (1976).

22. M. Hanack, T. Bässler, W. Eymann, W.E. Heyd, R. Kopp, J. Am. Chem. Soc. 96, 6686 (1969).

23. K. Laali, I. Szele, K. Yoshida, Helv. Chim. Acta 66, 1710 (1983).

24. a. E.W. Colvin, Silicon in Organic Chemistry, Butterworth, London 1981.
b. C. Eaborn, R.W. Bott, in: A.G. McDiarmid (Ed.), Organometallic Compounds of the Group IV Elements, Vol. 1, M. Dekker, New York 1968.
c. W.S. Johnson, T.M. Yarnell, R.F. Myers, D.R. Morton, Tetrahedron Lett. 1978, 2549.

25. Y. Himeshima, H. Kobayashi, T. Sonoda, J. Am. Chem. Soc. 107, 5286 (1985)

26. G. Hammen, Dissertation, Tübingen, 1980.

27. a. W. Bleckmann, Dissertation, Tübingen, 1983.
b. W. Bleckmann, M. Hanack, Chem. Ber. 117, 3021 (1984).

28. M. Hanack, J. Häffner, I. Herterich, Tetrahedron Lett. 1965, 875.

29. a. M. Hanack, K.A. Fuchs, C.J. Collins, J. Am. Chem. Soc.105, 4008 (1983)
b. K.A. Fuchs, Dissertation, Saarbrücken, 1980.

30. M.J. Chandy, M. Hanack, Tetrahedron Lett. 1975, 4515.

31. U. Michel, Dissertation, Tübingen, 1980.

32. a. W. Holweger, Dissertation, Tübingen, 1982.
b. M. Hanack, W. Holweger, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1981, 713.
c. W. Holweger, M. Hanack, Chem. Ber. 117, 3004 (1984).

33. M. Hanack, R. Rieth, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1985, im Druck.

34. J. Mominy, L. Brakier, L. D'Or, Bull. Cl. Sci. Acad. Roy. Belg. 48, 1002, (1962); zitiert nach Lit. 40b).

35. H.M. Grubb, S. Meyerson, in F.W. McLafferty (Ed.) Mass Spectometry of Organic Ions, Academic Press, New York, 1963, Kap. 10.

36. R.G. Cooks, J.H. Beynon, J.F. Litton, Org. Mass. Spectrom. 10, 503 (1975).

37. F. Borchers, K. Levsen, Org. Mass Spectrom. 10, 585 (1975).

38. M. Speranza, M.D. Sefcik, J.M.S. Henis, P.P. Gaspar, J. Am. Chem. Soc. 99, 5583 (1977).

39. a. H. Leung, H. Ichikawa, Y. Li, A.G. Harrison, J. Am. Chem. Soc. 100, 2479 (1978).

b. H. Leung, A.G. Harrison, J. Am. Chem. Soc. 1001, 3168 (1979).

40. Zusammenfassungen:

a. F.W. McLafferty (Ed.) Mass Spectometry of Organic Ions, Academic Press, New York, 1963.

b. J.Z. Bursey, M.M. Bursey, D.G.I. Kingston, Chem. Rev. 73, 191 (1973).

c. K. Levsen, Fundamental Aspects of Organic Mass Spectrometry, Verlag Chemie, Weinheim, 1978.

41. C. Cone, M.J.S. Dewar, D. Landman, J. Am. Chem. Soc. 99, 372 (1977).

42. F.W. McLafferty, J. Winkler, J. Am. Chem. Soc. 96, 5182 (1974).

43. J.A. Jackson, S.G. Lias, P. Ausloos, J. Am. Chem. Soc. 99, 7515 (1977).

44. F.W. McLafferty, F.M. Bockhoff, Org. Mass Spectrom 14, 181 (1979).

45. M.J. Jorgenson, Org. Reactions 18, 1 (1970).

46. V. Fiandanese, G. Marchese, V. Martina, L. Ronzini, Tetrahedron Lett. 1984, 4805.

47. W. Hümmer, Diplomarbeit, Tübingen, 1982.

48. D.R. Williams, K. Nishitani, W. Benett, S.Y. Sit, Tetrahedron Lett. 1981, 3745.

49. a. A. Kobayashi, Y. Shibata, K. Yamashita, Agr. Biol. Chem. 39, 911 (1975).

b. A. Kobayashi, S. Kouya, K. Yamashita, Agr. Biol. Chem. 40, 2257 (1976).

50. A.B. Holmes, R.A. Raphael, N.K. Wellard, Tetrahedron Lett. 1976, 1539.

51. A.S. Hay, J. Org. Chem. 27, 3320 (1962).

52. R. Eastmont, T.R. Johnson, D.R.M. Walton, Tetrahedron 1972, 4601.

53. K.S. Feldman, Tetrahedron Lett. 1982, 3031.

54. A. Cowell, J.K. Stille, J. Am. Chem. Soc. 102, 4193 (1980).

55. CA-Registry-Nummern: 76a: 1725-82-2; 76b: 82120-12-5; 76c: 55406-80-9.

56. H.C. Brown, G. Zweifel, J. Am. Chem. Soc. 83, 1241 (1961).

57. H.C. Brown, Hydroboration, Benjamin, New York, 1962.

58. K. Sonogashira, Y. Tohoda, N. Hagihara, Tetrahedron Lett. 1975, 4467.

59. E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden, Springer, Berlin, 1981.

60. F.S. Guziec, F.A. Luzzio, Synthesis 1980, 691.

61. Ref. 2, Kapitel 5.III - IV.

62. Ref. 2, Kapitel 2.II.

63. R.G. Cooks, J.H. Beynon, R.M. Caprioli, G.R. Lester, Metastable Ions, Elsevier, Amsterdam,1973.

64. a. D.H. Williams, Acc. Chem. Res. 10, 280 (1977).

b. R.D. Bowen, D.H. Williams, H. Schwarz, Angew. Chem. 91, 484 (1979).

65. W. Franke, H. Schwarz, D. Stahl, J. Org. Chem. 45, 3439 (1980).

66. K. Levsen, H. Schwarz, Angew. Chem. 88, 589 (1976).

67. G. Depke, M. Hanack, W. Hümmer, H. Schwarz, Angew. Chem. 95, 806 (1983).

68. M. Hanack, S. Bocher, I. Herterich, K. Hummel, V. Vött, Liebigs Ann. Chem. 733, 25 (1970).

69. M. Crawford, F.H.C. Steward, J. Chem. Soc., 4443 (1952).

70. E.J. Corey, J.W. Suggs, Tetrahedron Lett. 1975, 2647.

71. P.J. Stang, M. Hanack, L.R. Subramanian, Synthesis 1982, 85.

72. A.G. Anderson, P.J. Stang, J. Org. Chem. 41, 3034 (1976).

73. L. Brandsma, H.D. Verkruijsse, Synthesis of Acetylenes, Allenes and Cumulenes, Elsevier, Amsterdam, 1981.

74. E.V. Dehmlow, M. Lissel, Liebigs Ann. Chem. 1980, 1.

Lebenslauf

Wolfgang Hümmer, geboren am 4. Januar 1956 in Stuttgart-Weilimdorf, Sohn des Gießerei-Fachangestellten Franz Hümmer und seiner Ehefrau Helga, geb. Galla.

1963 - 1966	Grundschule in Stuttgart-Bergheim
1966 - 1975	Leibniz-Gymnasium in Stuttgart-Feuerbach
1975	Reifeprüfung
1975 - 1982	Studium der Chemie an der Universität Tübingen mit Abschluß Diplom. Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. M. Hanack mit dem Thema: "Darstellung von Z-1-Brom-5-trimethylsilylpenten-2-in-4"
1982 - 1985	Anfertigung der vorliegenden Arbeit unter Anleitung von Prof. Dr. M. Hanack am Institut für Organische Chemie der Eberhard-Karls-Universität Tübingen.

Meine akademischen Lehrer waren die Professoren und Dozenten:
Bayer, Brendle, Gauglitz, Gönnenwein, Häfelinger, Hagenmaier, Hanack, Hoffmann, Jung, Kemmler-Sack, Krug, Kunze, Lindner, Lorenz, Mauser, Oberhammer, Oelkrug, Pauschmann, Pausewang, Rieker, Rundel, Seelig, Stegmann, Strähle, Suhr, Voelter, Zeil.

difo druck
Laubanger 15
8600 Bamberg
Telefon 0951/64321